

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

157. BAND

MIT 223 FIGUREN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1959/60

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

1  
Z 37  
157

# Inhalt des 157. Bandes

## Erstes Heft

(Abgeschlossen am 15. Oktober 1959)

	Seite
CKER, H., Über die Charakteristiken zylindrischer Bögen. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juni 1959) . . . . .	1
LER, G., und A. MÜLLENSIEFEN, Über die Berechnung der Photoerzeugung von $\pi^0$ aus Streudaten. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1959) . . . . .	30
LY, H., Die Kleinwinkelstreuung bei Stößen zwischen neutralen Atomen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juli 1959) . . . . .	54
OTKELLER, E., Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1959) . . .	65
ER, P., Messung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Silizium I-, Silizium II- sowie einiger Chlor I- und Chlor II-Linien. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1959) . . . . .	79
HEL, P., Polarisation und Zeitumkehrinvarianz in starken Wechselwirkungen. (Eingegangen am 10. August 1959) . . . . .	89
SARMA, J.M., Band Spectrum of Manganese Oxide (MnO). With 6 Figures in the Text. (Received April 1, 1959) . . . . .	98
USE, I.Y., W.-D. SCHMIDT-OTT, K.-W. HOFFMANN und A. FLAMMERSFELD, Das Gammaspektrum des $^{81}_{34}\text{Se}$ . Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juli 1959)	106
DAN, P., Zum gegenwärtigen Stand der Diracschen kosmologischen Hypothesen. (Eingegangen am 20. Juli 1959) . . . . .	112
ZOLD, J., Zum Anfangswertproblem zerfallender Zustände. (Eingegangen am 27. Juli 1959) . . . . .	122
TER, K., Die Trägervermehrung einer Lawine mit Eigenraumladung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . .	130
MER, H., Dielektrische Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen mit Millimeterwellen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1959) . . . . .	134

## Zweites Heft

(Abgeschlossen am 19. Oktober 1959)

KMANN, P.H., Richtungsabhängigkeit der Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen beim Beschuß mit $\alpha$ -Strahlen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juli 1959) . . . . .	139
CH, W., und W. SANDER, Messung der Fehlordnungsenergie an abschreckend kondensiertem Kupfer bei tiefer Temperatur. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juli 1959) . . . . .	149
LER, G., und A. MÜLLENSIEFEN, Störungstheoretische Berechnung der Selbstenergie und der Masse des Polarons. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1959)	159
IE, J., Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . .	166

- SATYANARAYANA MURTY, J., and B. RAMACHANDRA RAO, Diffraction of Light by Superposed Ultrasonic Waves. With 5 Figures in the Text. (Received July 4, 1959) . . .
- FISCHER, K., Die Temperaturabhängigkeit der Struktur punktförmiger Fehlstellen in kubischen Kristallgittern. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1959) . . .
- ZEHENDER, O., Polarisation der Kernresonanzfluoreszenz bei Germanium 74. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Juli 1959) . . .
- HAUPT, U., Über Temperaturabhängigkeit und Form der langwelligsten Excitonenbande in KJ-Kristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . .
- RÜHL, W., Über einen Einfluß adsorbierter Gase auf die Supraleitung dünner Thalliumschichten. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. August 1959) . . .
- WALZ, E., und S. MAGUN, Die mechanische Relaxation in Eis-NH<sub>4</sub>F-Mischkristallen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. August 1959) . . .

### Drittes Heft

(Abgeschlossen am 16. November 1959)

- KULENKAMPPF, H., M. SCHEER und E. ZEITLER, Ergänzungen zur Sommerfeldschen Theorie der Röntgen-Bremsstrahlung. (Eingegangen am 17. August 1959) . . .
- KULENKAMPPF, H., Eine einfache Ableitung für die Voreilung des Intensitäts-Maximums bei der Röntgen-Bremsstrahlung. (Eingegangen am 17. August 1959) . . .
- EICHLER, J., und G. JACOB, Zweiquanten-Übergänge in isomeren Kernen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1959) . . .
- SCHARMANN, A., Messung von Lumineszenzabklingzeiten anorganischer Leuchtstoffe bei Anregung mit Ionen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1959) . . .
- HÄRDTL, K.H., Das Abklingen der Lumineszenz von ZnS/Cu, ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn bei Anregung mit 60-keV-H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenimpulsen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1959) . . .
- ROTHER, H., Diffusionsbestimmte Feldinstabilitäten in Gasen unterhalb der statischen Durchbruchfeldstärke. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juni 1959) . .
- GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität der Elektronen in Silizium, Germanium und Indiumarsenid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juni 1959) . . .
- DIETZ, K., und G. HÖHLER, Über die Verträglichkeit einer Dispersionsrelation für die Pion-Nukleon-Streuung mit den experimentellen Daten. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. August 1959) . . .
- KRÜGER, L., Nachprüfung der Paritätserhaltung in starken Wechselwirkungen durch  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationen und  $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. August 1959) . . .
- WILKING, S., Kernresonanz in schwachen Magnetfeldern. Kernverstärker. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. August 1959) . . .
- WILKING, S., Mehrquantenübergänge von Protonen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. August 1959) . . .

### Viertes Heft

(Abgeschlossen am 17. Dezember 1959)

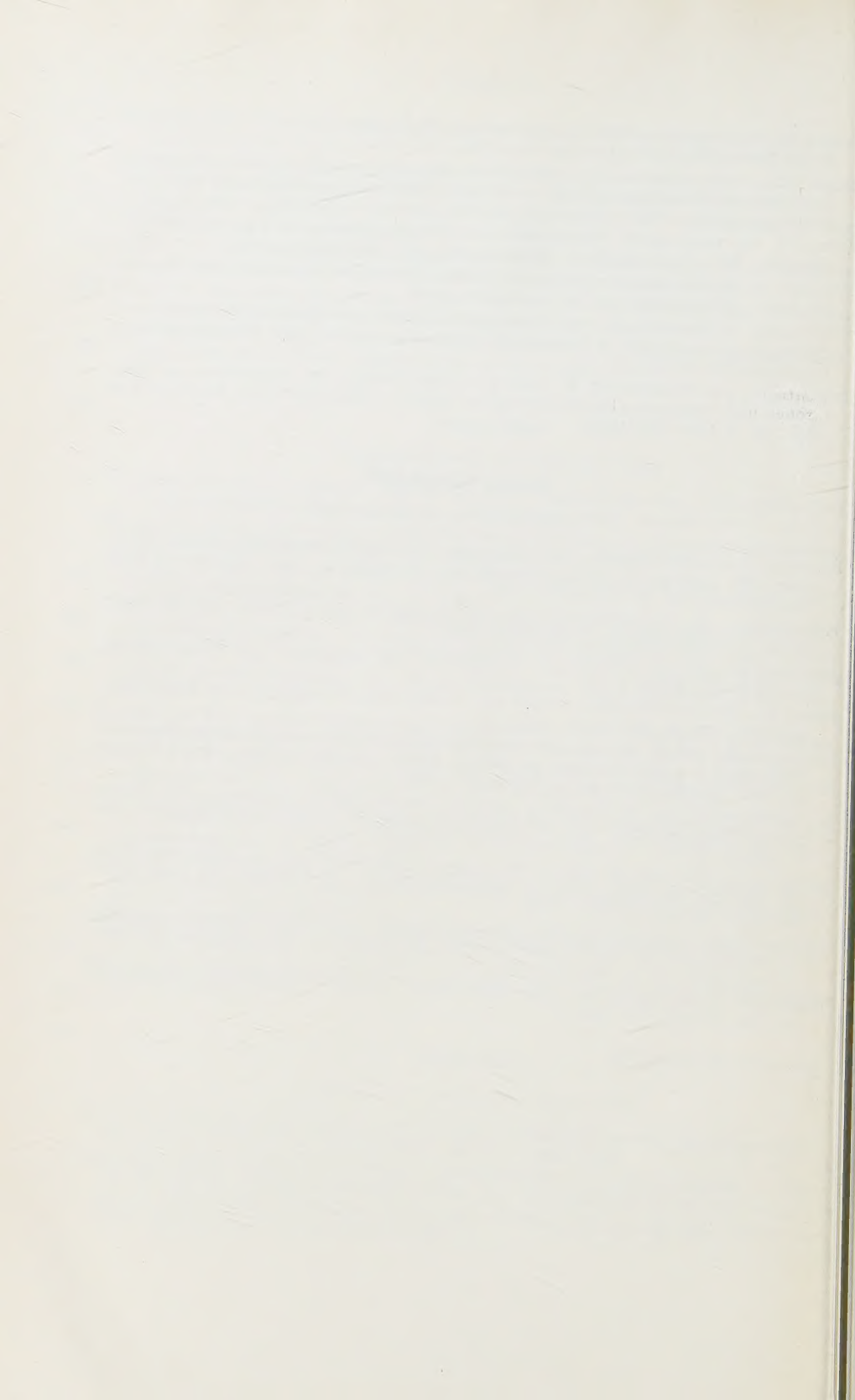
- FICK, E., Quantenstatistik eines Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. August 1959) . . .
- KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. I. Die Mathematische Theorie des Hamilton-Operators. (Eingegangen am 28. Juli 1959) . .
- LOTHE, J., Die Bordoni-Relaxation, Kritik der Donth'schen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 28. August 1959) . . .

SACHS, R. K., Propagation laws for null and type III gravitational waves. With 1 Figure in the Text. (Received September 28, 1959) . . . . .	Seite 462
BUYS, W. L., Some experimental results on the angular intensity distributions of back-scattering and transmission from an isotropic $P^{32}$ $\beta$ source on thick and thin plane scattering media. With 6 Figures in the Text. (Received October 2, 1959). . . . .	478
GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität der Defektelektronen in Silizium und Germanium. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 7. September 1959) . . . . .	490
MENOLD, R., Die Exoelektronen-Emission (Kramer-Effekt) von Zinkoxyd. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. September 1959) . . . . .	499
SCHWIRZKE, F., Ionisierungs- und Umladequerschnitte von Wasserstoff-Atomen und Ionen von 9 bis 60 keV in Wasserstoff. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . .	510
Berichtigung zu GUBERNATOR, K., und A. FLAMMERSFELD, Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Kupfer, Silber und Gold. Erschienen in Bd. 156, S. 179—188 (1959) . . . . .	522

### Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 8. Januar 1960)

HANSZEN, K.-J., Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen. Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1959) . . . . .	523
KRETZSCHMAR, M., Statistische Gewichte für ein System vieler Teilchen mit beliebigen Spins. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .	554
KRETZSCHMAR, M., Zur Theorie der Wignerschen Supermultipletts. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .	558
SEIDL, R., Die Exoelektronenemission von Germanium. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . .	568
DIETRICH, W., und H. SEILER, Energieverteilung von Elektronen, die durch Ionen und Elektronen in Durchstrahlung an dünnen Folien ausgelöst werden. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .	576
MAYER-KUCKUK, TH., R. NIERHAUS und U. SCHMIDT-ROHR, Nachweis eines Fermi-Anteils beim $\beta$ -Zerfall des $Ar^{41}$ durch Polarisations-Korrelations-Messungen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. November 1959) . . . . .	586
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften von Interferenzfiltern bei Messung mit endlich breiten Spektralbereichen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Oktober 1959) . . . . .	592
BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. I. Präparation der Entladungsrohre und Meßapparatur. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959) . . . . .	601
BRENIG, W., Berichtigung zu „Gebundene Paare in Fermi-Flüssigkeiten“ erschienen in Bd. 156, S. 525—533 (1959) . . . . .	612
Autorenverzeichnis . . . . .	613



Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen

## Über die Charakteristiken zylindrischer Bögen

Von

H. MAECKER

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Das Verhalten zylindrischer Bögen wird im wesentlichen von der Elenbaas-Hellerschen Energiebilanz beherrscht, die das Gleichgewicht zwischen elektrisch zugeführter und thermisch abgeleiteter Energie fordert. Um trotz der mathematischen Schwierigkeiten eine übersichtliche Lösung zu finden, wird zunächst die Wärmeleitfunktion  $S = \int_0^T \kappa dT$  eingeführt und dann die einzig erforderliche Materialfunktion  $\sigma(S)$  nach einem Vorschlag von G. SCHMITZ durch einen zweiteiligen Streckenzug approximiert, der der Kurve nach dem Minimalprinzip möglichst gut angepaßt wird. Damit lassen sich die Gleichungen analytisch lösen. Die Resultate beschreiben in verhältnismäßig einfacher Weise die Entwicklung der Bogencharakteristik aus der vom Bogengas abhängigen Materialfunktion  $\sigma(S)$ , so daß in Verbindung mit der von äußeren Parametern abhängigen Widerstandsgeraden die sich tatsächlich einstellenden Bogenverhältnisse bestimmt werden können. An einzelnen Beispielen wird das Verfahren erläutert und seine Genauigkeit untersucht.

### I. Problemstellung

Immer wieder wird die Frage aufgeworfen, wie sich im Lichtbogen Temperatur, Strom- und Feldstärke, Durchmesser oder andere Folgegrößen ändern, wenn man die äußeren Bedingungen des Bogenkreises, etwa den Vorwiderstand, die Klemmenspannung, die Länge, den Rohrdurchmesser, den Druck oder die Gasart variiert. Zur Beantwortung dieser Fragen steht ein vollständiges Gleichungssystem, vor allem die Elenbaas-Hellersche Energiebilanz und das Ohmsche Gesetz zur Verfügung, seiner Durchrechnung stellen sich aber oft große Schwierigkeiten entgegen und selbst für den einfachsten Bogen, den zylindersymmetrischen, muß man sich zu umständlichen Rechnungen bequemen, ohne daß die gewonnenen Resultate eine tiefere physikalische Einsicht in das Zusammenspiel von Ursache und Wirkung beim Lichtbogen gewähren. Aufgabe der folgenden Untersuchungen soll es daher sein, das Gleichungssystem für zylindrische Bögen durch eine geeignete Vereinfachung analytisch lösbar zu machen, um so einen formelmäßigen und verhältnismäßig leicht überschaubaren Zusammenhang zwischen den verschiedenen Variablen und Parametern zu gewinnen.

## II. Einführung

Für stationäre Bögen ohne Massenströmung und bei vernachlässigbarer Strahlung gelten die beiden Erhaltungsgleichungen

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0 \quad (1)$$

für die Ladung ( $\mathbf{j}$  = Vektor der elektrischen Stromdichte) und

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = \operatorname{div} (\mathbf{j} \varphi + \mathfrak{W}) = 0 \quad (2)$$

für die Energie ( $\mathbf{e}$  = Vektor der Energiestromdichte,  $\mathfrak{W}$  = Vektor der Wärmestromdichte,  $\varphi$  = elektrisches Potential). Ferner werden die beiden phänomenologischen Ansätze

$$\mathbf{j} = -\sigma \operatorname{grad} \varphi = \sigma \mathfrak{E} \quad (\text{Ohmsches Gesetz}) \quad (3)$$

für die elektrische Stromdichte und

$$\mathfrak{W} = -\kappa \operatorname{grad} T \quad (\text{Fouriers Gesetz}) \quad (4)$$

für die Wärmestromdichte gemacht.

Bei Zylindersymmetrie ist die Erhaltungsgleichung für die Ladung Gl. (1) automatisch erfüllt, und es verbleibt zur Beschreibung zylindrischer Bögen die Erhaltungsgleichung für die Energie, in die die phänomenologischen Ansätze einzuführen sind. Unter Verwendung obiger Gleichungen wird daraus

$$\left. \begin{aligned} -\operatorname{div} (\mathbf{j} \varphi + \mathfrak{W}) &= -\varphi \operatorname{div} \mathbf{j} - \mathbf{j} \operatorname{grad} \varphi - \operatorname{div} \mathfrak{W} \\ &= \sigma \mathfrak{E}^2 + \operatorname{div} \kappa \operatorname{grad} T = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

oder umgeschrieben auf Zylinderkoordinaten

$$\sigma E^2 + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \kappa \frac{dT}{dr} \right) = 0. \quad (6)$$

Eine Massenströmung wurde nicht angenommen, da sie eine Abweichung von der Zylindersymmetrie bedeuten würde.

Für die Lösung dieser unter dem Namen Elenbaas-Heller bekannten Gleichung müssen noch die Randbedingungen festgelegt werden, nämlich die Temperatur am Rohr, in dem notwendigerweise ein zylindrischer Bogen brennen muß, und die horizontale Tangente des radialen Temperaturverlaufs in der Bogenachse. Außerdem gehören noch die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  und die totale Wärmeleitfähigkeit  $\kappa(T)$  als Materialfunktionen dazu.

## III. Das Kanalmodell

Um einen tieferen Einblick in die physikalischen Zusammenhänge zu bekommen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Modelle zu schaffen, die die wesentlichen Grundzüge eines Bogens beschreiben. Das naheliegendste Modell ist das Kanalmodell, das die gesamte elektrische Leitfähigkeit und damit die gesamte Energiezufuhr in einem *homogenen* Kanal in der Umgebung der Achse mit dem Radius  $r$  konzentriert.

Nimmt man die in der Achse herrschende Temperatur  $T_0$  und die zugehörige elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  als gültig für den gesamten Kanalquerschnitt  $r^2\pi$  an, dann gilt nach dem Ohmschen Gesetz für den Leitwert pro cm Säulenlänge  $G$  die Beziehung (s. a. Fig. 5)

$$G = \frac{I}{E} = r^2 \pi \sigma_0. \quad (7)$$

Die einem cm des Kanals zugeführte Leistung  $L = IE$  wird durch den Wärmestrom  $-2r\pi\kappa dT/dr$  abgeleitet, wobei die Temperatur vom Achsenwert  $T_0$  am Kanalrand logarithmisch auf Null beim Rohrradius  $R$  absinkt. Da der Wärmestrom außerhalb des Kanals überall konstant sein muß, können wir nach Einführung der von G. SCHMITZ<sup>1</sup> vorgeschlagenen Wärmeleitfunktion

$$S = \int_0^T \kappa dT; \quad dS = \kappa dT \quad (8)$$

den Differentialquotienten  $dS/d\ln r$  durch den Differenzenquotienten  $(S_0 - 0)/\ln r/R$  ersetzen und erhalten mit  $\varrho = r/R$  die Energiebilanz

$$L = IE = \frac{2\pi S_0}{-\ln \varrho}. \quad (9)$$

Will man nun für einen Bogen von gegebener Achsentemperatur  $T_0$  und damit festgelegten Werten für  $S_0$  und  $\sigma_0$  Wertepaare für  $G$  und  $L$  oder für  $I$  und  $E$  für die Bogencharakteristik aus den Gln. (7) und (9) angeben, so fehlt dazu eine Aussage über den Kanalradius  $r$  (s. a. Ergebnistabelle Spalte A). In Ermangelung dessen hat STEENBECK<sup>2</sup> sein Minimalprinzip eingeführt, wonach der Kanal einen solchen Durchmesser annimmt, daß bei gegebener Stromstärke die erforderliche Feldstärke einen Minimalwert annimmt. Dieses Prinzip hat TH. PETERS<sup>3</sup> kritisch untersucht.

Gegen dieses Verfahren ist von vielen Seiten der Einwand erhoben worden, daß in der Energiegleichung (6) nur die beiden Variablen  $r$  und  $T$  vorkommen, womit der ganze radiale Temperaturverlauf und alle daraus folgenden Größen festgelegt sind, und daß es nicht notwendig ist, zur Beschreibung eines Bogens nach weiteren Gleichungen Ausschau zu halten (s. z. B. W. ELENBAAS<sup>4</sup> oder R. MANNKOPFF<sup>5</sup>). Dieser Einwand ist in der Tat berechtigt und führt zu der Schlußfolgerung, daß man aus der Energiegleichung (6) und dem Ohmschen Gesetz (3) noch eine weitere Beziehung für den Kanalradius  $r$  ableiten können muß. Dieses Ziel bildet das Kernstück der folgenden Untersuchungen.

<sup>1</sup> SCHMITZ, G.: Z. Naturforsch. **5a**, 571 (1950).

<sup>2</sup> STEENBECK, M.: Phys. Z. **33**, 809 (1932).

<sup>3</sup> PETERS, TH.: Z. Physik **144**, 612 (1956).

<sup>4</sup> ELENBAAS, W., F. KESSELRING u. F. KOPPELMANN: ETZ **57**, 1497 (1936).

<sup>5</sup> MANNKOPFF, R.: Z. Physik **120**, 228 (1943).

Ist es nämlich gelungen, noch diese dritte Gleichung aufzustellen, dann kann man in recht anschaulicher Weise und mit guter Genauigkeit das Verhalten eines zylindrischen Bogens unter dem Einfluß aller Variationsmöglichkeiten übersehen. Bevor wir uns jedoch dieser Hauptaufgabe unterziehen, wollen wir die Zielsetzung näher erläutern und das Verfahren durch einige allgemeine Überlegungen vorbereiten.

#### IV. Der äußere Stromkreis

Einer der wichtigsten Zusammenhänge, die typisch für einen speziellen Bogen sind, ist die Strom-Spannungskennlinie oder besser die

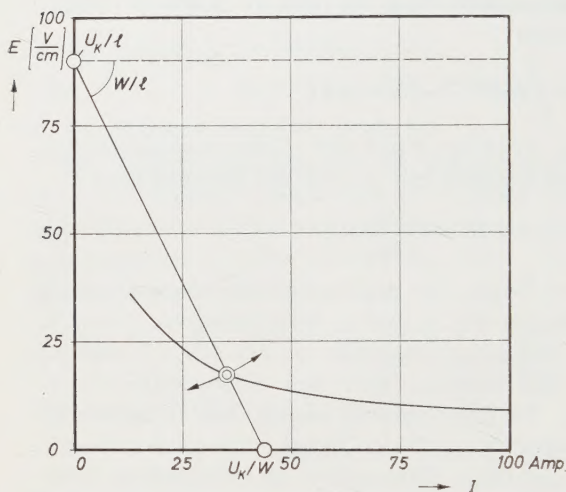


Fig. 1. Charakteristik eines Bogens im linearen Feldstärke-Stromstärkediagramm und Widerstandsgerade mit den Achsenabschnitten Klemmenspannung/Bogenlänge und Klemmenspannung/Widerstand. Der Schnittpunkt beider Kurven ist der Arbeitspunkt des Bogens

Strom-Feldstärkebeziehung, die wir im folgenden als Charakteristik bezeichnen wollen. Um Aussagen über die Stromstärke  $I$  im Bogenkreis bei vorgegebenem Vorschaltwiderstand  $W$  zu machen, kann man sich in bekannter und anschaulicher Weise eines graphischen Verfahrens bedienen, das auf der Tatsache beruht, daß die Klemmenspannung  $U_K$  durch den Spannungsabfall am Bogen  $U_B$  und dem am Widerstand  $IW$  kompensiert wird:

$$U_K = U_B + IW \quad (10)$$

( $U_K$  möge, genauer gesagt, die um die konstant angesetzten Elektrodenfälle verringerte Klemmenspannung sein).

Da sich die Bogenspannung bei Zylindersymmetrie aus dem Produkt Feldstärke  $E$  mal Länge  $l$  bildet, kann man auch schreiben:

$$\frac{U_K}{l} - I \frac{W}{l} = E(I). \quad (10a)$$

Im Charakteristikendiagramm Fig. 1 ist die linke Seite der Gl. (10a) eine Gerade, die von dem Punkte  $U_K/l$  auf der Ordinate mit der Neigung  $W/l$  abfällt und die Abszisse bei  $I = U_K/W$  schneidet. Wie man leicht übersehen kann, bedeutet eine Änderung des Widerstandes eine Drehung der Widerstandsgeraden um den Ordinaten Schnittpunkt, eine Änderung der Klemmenspannung eine Parallelverschiebung der Wider-

standsgeraden und eine Änderung der Bogenlänge eine Drehung der Widerstandsgeraden um den Abszissenschnittpunkt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Charakteristik  $E(I)$  liefert die Stromstärke im Bogenkreis und die Feldstärke im Bogen. Die Verschiebung des Schnittpunktes der Widerstandsgeraden mit der Charakteristik als Folge der Änderungen von Vorwiderstand, Klemmenspannung oder Bogenlänge liefern die Änderung von Stromstärke und Feldstärke im Bogen. Von den an sich zwei Schnittpunkten ist jeweils der mit dem kleineren Feldstärkenbedarf zu wählen. Vereinigen sich beide Schnittpunkte zu einem Berührungspunkt, dann verlischt der Bogen.

Im Hinblick auf die späteren theoretischen Ableitungen ist es zweckmäßig, dieses Diagramm in ein logarithmisches umzuwandeln, in dem die Widerstandsgerade einen hyperbelähnlichen Verlauf (Fig. 2) mit den beiden Asymptoten  $\lg U_K/l$  und  $\lg U_K/W$ , die durch die Achsenabschnitte der Widerstandsgeraden im linearen System gegeben sind, annimmt. Wird nämlich die Gleichung einer fallenden Geraden

$$y = a - bx = a \left(1 - \frac{x}{c}\right),$$

worin  $a$  der Ordinatenabschnitt,  $b$  die Neigung und  $c = a/b$  der Abszissenabschnitt ist, mit Hilfe der Gleichungen

$$\begin{aligned} Y &= \lg y & X &= \lg x \\ \text{transformiert, so folgt} & & & \\ Y - \lg a &= \lg (1 - 10^{X - \lg c}), \end{aligned}$$

oder angewandt auf unser Problem

$$Y = \lg \frac{U_K}{l} = \lg \left(1 - 10^{X - \lg \frac{U_K}{W}}\right).$$

Die Form dieser Kurve ist also für jede beliebige Widerstandsgerade die gleiche. Eine Änderung der Klemmenspannung bewirkt eine Verschiebung der Kurve in Diagonalrichtung ( $L$ -Achse), eine Änderung des

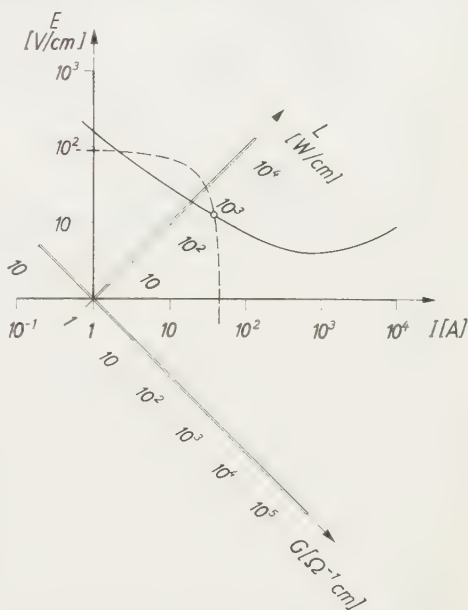


Fig. 2. Gleiche Darstellung wie in Fig. 1, jedoch im logarithmischen System, außerdem ist das um  $45^\circ$  gedrehte Leistungs-Leitwertsystem eingetragen

Widerstandes eine solche in Abszissenrichtung ( $I$ -Achse) und eine Änderung der Länge schließlich hat eine Verschiebung in Ordinatenrichtung ( $E$ -Achse) zur Folge.

Die beschriebene Darstellungsweise hat den Vorteil, daß man in das logarithmische System in bekannter Weise<sup>6</sup> ein um  $45^\circ$  nach rechts gedrehtes System einzeichnen kann, dessen Ordinate den Logarithmus der Leistung pro cm Säulenlänge  $L$  und dessen Abszisse den Leitwert pro cm Säulenlänge  $G$  (reziproker Widerstand/cm) als Skala trägt, beide um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  verkürzt. Dies folgt aus den Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{lll} I^2 = LG & \text{oder} & L = IE \\ E^2 = L/G & & G = I/E \end{array} \right\} \quad \text{oder} \quad \left. \begin{array}{l} \lg L = \lg I + \lg E \\ \lg G = \lg I - \lg E \end{array} \right\} \quad (11)$$

Wie man an Fig. 2 sieht, wird das Verhalten des Bogens durch die Charakteristik im  $L$ - $G$ -Diagramm ebenfalls beschrieben.

Damit ist die Frage, wie sich der Bogen bei vorgegebenen äußeren Bedingungen, wie Klemmenspannung, Vorwiderstand, Bogenlänge und bei bekannten Materialfunktionen, nämlich der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, einstellt, zurückgeführt auf die Aufgabe, die Bogencharakteristik aus der Energiegleichung mit Hilfe der Materialfunktion zu berechnen. Der Schnittpunkt der Widerstandskurve mit der Charakteristik liefert dann den Arbeitspunkt des Bogens, also das Wertepaar  $L$ - $G$  oder  $E$ - $I$ .

## V. Lösung der Energiegleichung

Die Charakteristik eines zylindrischen Bogens wird durch die Energiebilanz (6) unter Berücksichtigung der Randbedingungen eindeutig festgelegt. Verwenden wir auch hier wieder die Wärmeleitfunktion  $S = \int_0^{T_0} \kappa dT$  (eine analoge Begriffsbildung führt übrigens von der spezifischen Wärme  $c$  durch Integration über die Temperatur zur Wärmeenergie pro Gramm  $U = \int_0^{T_0} c dT$ ), dann zeigt diese Form der Energiebilanz,

$$\sigma E^2 = - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dS}{dr} \right), \quad (6a)$$

daß die Temperatur selbst gar nicht mehr darin enthalten ist und daher auch nicht aus elektrischen Messungen irgendwelcher Art ermittelt werden kann; vielmehr geht nur die Materialfunktion  $\sigma(S)$  ein.

<sup>6</sup> BECKER, J. A., C. B. GREEN u. G. L. PEARSON: Bell System Techn. J. No 26 (1947).

Wir machen nun, um ein möglichst einfaches und doch recht genaues Bogenmodell zu erhalten, wiederum mit G. SCHMITZ<sup>7</sup> die Vereinfachung, daß die allein notwendige Materialfunktion  $\sigma(S)$  durch einen aus zwei Geraden bestehenden Polygonzug angenähert wird (Fig. 3). Mit dieser Vereinfachung, die die einzige in unserem Rechengang bleibt, wird die Materialfunktion

$$\sigma^* = 0 \quad \text{für } 0 < S < S_1, \quad (12a)$$

$$\sigma^* = B(S - S_1) \quad \text{für } S_1 < S < S_0. \quad (12b)$$

(Der Stern \* bezieht sich auf  $\sigma$ -Werte der Geradenstücken.) Durch diese Maßnahme wird der Bogen in zwei Bereiche eingeteilt, einen

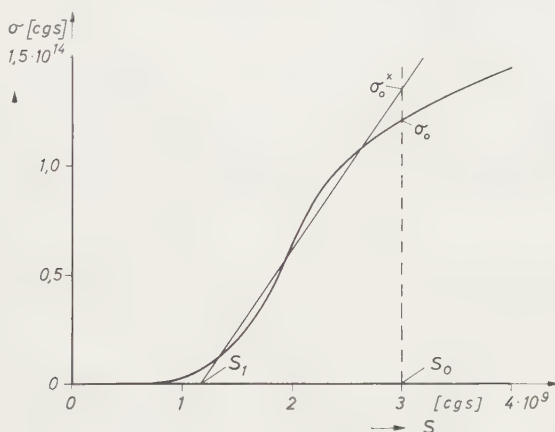


Fig. 3. Approximation der Materialfunktion  $\sigma(S)$  durch einen zweiteiligen Streckenzug (nach G. SCHMITZ<sup>7</sup>)

inneren *mit* elektrischer Leitfähigkeit und einen äußeren *ohne* elektrische Leitfähigkeit.

a) Innerhalb des Leitfähigkeitsbereichs. Der Differentialquotient  $dS/dr$  läßt sich mit der Geradengleichung (12b) umformen in:

$$\frac{dS}{dr} = \frac{dS}{d\sigma^*} \frac{d\sigma^*}{dr} = \frac{1}{B} \frac{d\sigma^*}{dr},$$

worin die von  $r$  unabhängige Neigung  $B$  vor die Differentiationen gezogen werden darf. Mit der Substitution

$$x = rE \sqrt{B} \quad (13)$$

nimmt die Gleichung die Form

$$\sigma^* = -\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left( x \frac{d\sigma^*}{dx} \right) \quad (14)$$

<sup>7</sup> SCHMITZ, G.: Z. Naturforsch. **10a**, 495 (1955).

an, deren Lösung die Bessel-Funktion ist (Fig. 4):

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_0} = J_0(x) = \frac{S - S_1}{S_0 - S_1}. \quad (15)$$

Die Benutzung der Gl. (12b) läßt auch gleich den Abfall der  $S$ -Funktion erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit fällt in dieser Näherung also von ihrem Maximalwert  $\sigma_0^*$  auf 0 bei der ersten Nullstelle  $x_0 = 2,405$  ab, während die  $S$ -Funktion von ihrem Achsenwert  $S_0$  bis dahin nur auf den Wert  $S_1$  gesunken ist. Die Neigung der radialen  $S$ -Verteilung an der Nullstelle ist:

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)_0 = -(S_0 - S_1) J_1(x_0), \quad (16)$$

ferner gilt:

$$x_0 \left(\frac{dS}{dx}\right)_0 = -(S_0 - S_1) z \quad \text{mit} \quad z = x_0 J_1(x_0) = 1,2484. \quad (17)$$

**b) Außerhalb des Leitfähigkeitsbereichs.** Außerhalb des Leitfähigkeitsbereichs schrumpft die Energiegleichung (14) auf

$$0 = x \frac{d}{dx} \left( x \frac{dS}{dx} \right) \quad (18)$$

zusammen. Die erste Integration

$$x \frac{dS}{dx} = \text{const} \quad (19)$$

deutet bereits den logarithmischen Abfall an. Zur Bestimmung der Integrationskonstanten müssen wir fordern, daß die innere und äußere  $S$ -Kurve stetig anschließen. Daraus folgt mit Gl. (17)

$$x \frac{dS}{dx} = -(S_0 - S_1) z \quad (20)$$

für den gesamten äußeren Bereich. Eine zweite Integration ergibt

$$S = -(S_0 - S_1) z \ln x + \text{const}, \quad (21)$$

wobei die Integrationskonstante wieder durch die Stetigkeitsforderung  $S = S_1$  für  $x = x_0$  an der Nullstelle festgelegt ist, so daß

$$\frac{S - S_1}{S_0 - S_1} = -z \ln \frac{x}{x_0} \quad (22)$$

herauskommt. Machen wir nun die Substitution (13) rückgängig und verlangen, daß  $S$  an der Rohrwand  $r = R$  auf  $S = 0$  abgesunken sein soll, dann resultiert daraus die Feldstärke  $E$  zu

$$E = \frac{2,405}{R \sqrt{B}} e^{z(S_0 - S_1)} \quad (23)$$

und der äußere S-Verlauf zu

$$S = -(S_0 - S_1) z \ln \varrho. \quad (24)$$

In Fig. 4 ist die Funktion  $(S - S_1)/(S_0 - S_1)$  in Abhängigkeit vom Argument  $x$  graphisch dargestellt. Gemäß Gl. (15) folgt der Abfall im Innern der Bessel-Funktion bis zur ersten Nullstelle und geht dann gemäß Gl. (22) stetig in einen logarithmischen Verlauf über. Das Ende der Kurve ist nach Gl. (23) durch  $r = R$  bei

$$\left. \begin{aligned} x_R &= E \mid BR \\ &= x_0 e^{-\frac{1}{z} \frac{S_0}{S_0 - S_1}} \\ &= 1,08 e^{z \frac{S_0}{S_0 - S_1}} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

erreicht. Dieselbe Kurve kann man direkt als radialen  $S/S_0$ -Verlauf ansehen, wenn man auf der Ordinate, vom Endwert der Kurve angefangen,  $S/S_0$  so aufgetragen denkt, daß in der Achse der Maximalwert Eins erreicht wird, und wenn man auf der Abszisse vom Ursprung bis zum Endpunkt den relativen Radius von 0 bis 1 abträgt. Dieser scheinbar für alle Bögen gleiche S-Verlauf wird dadurch variiert, daß nach Maßgabe der  $e$ -Funktion in Gl. (25) ein mehr oder weniger großer Teil von dem logarithmischen Auslauf der S-Kurve abgeschnitten und dadurch der eigentliche Bogen dicker oder dünner wird. Beim Übergang von der radialen S-Verteilung auf die Temperaturkurve vermöge der Definitionsgleichung (8) kann dann noch eine wesentliche Modifikation der Kurve durch die oft starke Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitwertes  $\kappa$  erfolgen.

In Fig. 4b ist noch einmal  $S/S_0$  und dazu die relative Leitfähigkeit  $\sigma^*/\sigma_0^*$ , die mit der Bessel-Funktion abfällt und hinter der ersten Nullstelle auf Null bleibt, über dem relativen Radius  $\varrho$  für einen speziellen Fall aufgetragen.

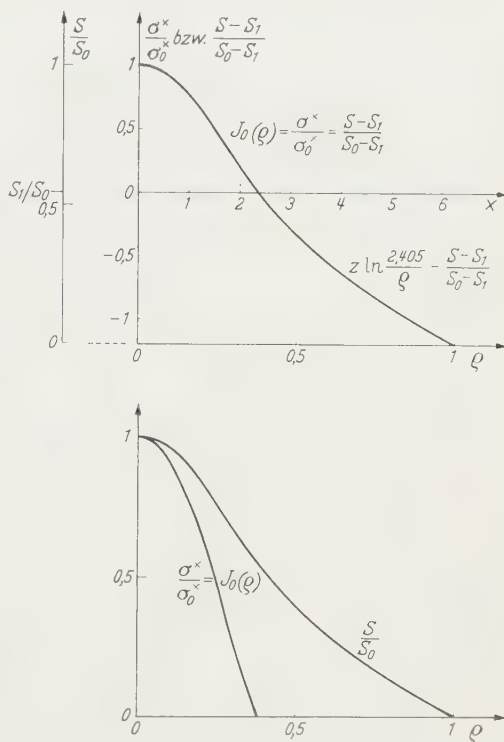


Fig. 4. Zur Lösung der Energiebilanz. Radiale Verteilungen

## VI. Die Charakteristiken

Außer der bereits angegebenen Feldstärke Gl. (23) berechnen wir nun noch die Leistung  $L$  pro cm Bogenlänge, die durch Joulesche Wärme zugeführt wird und durch den Wärmestrom nach außen abtransportiert werden muß. Durch einmalige Ableitung der Gl. (24) findet man:

$$L = -2r\pi dS/dr = 2\pi z(S_0 - S_1). \quad (26)$$

Durch die Gln. (23) und (26) sind nun die Charakteristiken bestimmt, und zwar bei Verwendung der Identität

$$\frac{S_1}{S_0 - S_1} = -1 + \frac{S_0}{S_0 - S_1}$$

und der Gln. (11) und (12b) folgendermaßen:

$$L = 2\pi z(S_0 - S_1) = 7,84(S_0 - S_1), \quad (26a)$$

$$\frac{L}{E^2} = G = \frac{2\pi z e^{\frac{2}{z}}}{2,405^2} R^2 \sigma_0^* e^{-\frac{2S_0}{z(S_0 - S_1)}} = 6,73 R^2 \sigma_0^* e^{-\frac{2S_0}{z(S_0 - S_1)}} \quad (27)$$

oder

$$E = \frac{2,405 e^{-\frac{1}{z}}}{R \sqrt{B}} e^{\frac{S_0}{z(S_0 - S_1)}} = \frac{1,08}{R \sqrt{B}} e^{\frac{S_0}{z(S_0 - S_1)}}, \quad (28)$$

$$\frac{L}{E} = I = \frac{2z e^{\frac{1}{z}}}{2,405} R \frac{\sigma_0^*}{\sqrt{B}} e^{-\frac{S_0}{z(S_0 - S_1)}} = 7,27 R \frac{\sigma_0^*}{\sqrt{B}} e^{-\frac{S_0}{z(S_0 - S_1)}}. \quad (29)$$

Diese Gleichungen, wie auch die wichtigsten der folgenden, sind in der Ergebnistabelle zusammengestellt. Dabei wurde  $B$  nach Gl. (12b) durch  $B = \sigma_0^*/(S_0 - S_1)$  und  $S_1$  durch  $S_1 = S_0 - (S_0 - S_1)$  ersetzt.

Wie die Näherungsgerade für die  $\sigma(S)$ -Kurve am besten gezogen wird, werden wir später untersuchen. Erst danach ergeben sich die von  $S_0$  abhängigen Geradenparameter  $(S_0 - S_1)$  und  $\sigma_0^*$  bzw.  $B$ . Aber schon jetzt sagen die obigen Gleichungen aus, daß bei festgehaltener Leistung und Gasart die Achsenwerte  $S_0$  und  $T_0$  und ihre relativen radialen Verteilungen unabhängig vom Rohrradius  $R$  erhalten bleiben, während sich der Leitwert  $G$  mit der Querschnittsfläche, die Stromstärke mit dem Rohrradius und die Feldstärke umgekehrt proportional mit  $R$  ändern. Die  $R=1$ -Charakteristik wird also durch eine Veränderung des Rohrradius um den Faktor  $R^2$  im logarithmischen  $L$ - $G$ -Diagramm (Fig. 2) in Richtung der  $G$ -Achse verschoben; Entsprechendes geschieht im  $E$ - $I$ -Diagramm.

Stellen wir die  $L$ - $G$ -Charakteristik (26, 27) den entsprechenden Gln. (9) und (7) des Kanalmodells gegenüber, dann zeigt sich, daß der tatsächliche elektrische Leitwert (27) durch den eines leitenden, homogenen

Kanals der Leitfähigkeit  $\sigma_0^*$  und des relativen Leitfähigkeitsradius

$$\varrho_e = \frac{r_e}{R} = \frac{\sqrt{2z} e^{\frac{1}{z}}}{2,405} \cdot e^{-\frac{S_0}{z(S_0-S_1)}} = 1,46 e^{-\frac{S_0}{z(S_0-S_1)}} \quad (30)$$

ersetzt werden kann. Die beiden Leistungsgleichungen (26a) und (9) liefern dagegen einen „thermischen“ Kanal mit dem Funktionswert  $S_0$  und einem relativen Radius

$$\varrho_{th} = \frac{r_{th}}{R} = e^{-\frac{S_0}{z(S_0-S_1)}}. \quad (31)$$

Der effektive elektrische Kanalradius ist also 1,46mal so groß wie der thermische (Fig. 5). Aus der Ungleichheit beider Radien folgt, daß ein zylindrischer Bogen nicht durch ein solches Kanalmodell ersetzt werden kann, bei dem ein und derselbe Kanal den gesamten Strom und Energiezufluß erfaßt und gleichzeitig den richtigen Wärmestrom nach außen fließen läßt.

Wichtiger aber ist die Tatsache, daß nun mit diesen Gleichungen die noch für das Kanalmodell fehlende Beziehung zwischen Kanalradius und Wärmeleitfunktion aus der Energie-

bilanz gefunden wurde. Man kann daher die  $L$ - $G$ -Charakteristik im Anschluß an das Kanalmodell auch so schreiben:

$$L = \frac{2\pi S_0}{-\ln \varrho_{th}}, \quad (32)$$

$$G = \pi R^2 \varrho_e^2 \sigma_0^*, \quad (33)$$

wobei nun  $\varrho_{th}$  bzw.  $\varrho_e$  gemäß Gl. (31) bzw. (30) aus dem Schnittpunkt  $S_1$  der noch festzulegenden  $\sigma^*(S)$ -Geraden mit der Abszisse als Funktion von  $S_0$  bestimmt werden muß.

## VII. Festlegung der Geraden

Es besteht eine gewisse Willkür darin, wie die gegebene Materialfunktion  $\sigma(S)$  durch den zweiteiligen Polygonzug angenähert werden soll. Wir werden hierzu zwei Wege einschlagen, wovon der erste die Forderung erfüllen soll, daß die geneigte Gerade durch den gewählten Achsenwert  $S_0, \sigma_0$  auf der Kurve gehen und die Flächen unter der Kurve und unter der Geraden bis zum Achsenwert gleich sein sollen.

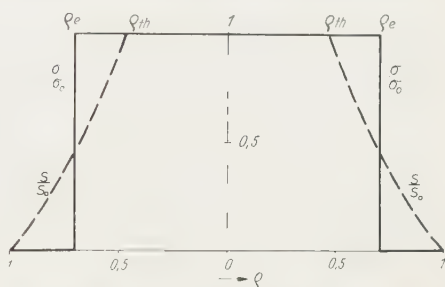


Fig. 5. Relativer Verlauf der Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Wärmeleitfunktion  $S$  im Kanalmodell

Der andere, genauere, aber in seinen Ergebnissen nicht ganz so einfache Weg wird von der Bedingung ausgehen, daß das Quadrat der Abweichungen zwischen der Geraden und der Kurve ein Minimum sein soll.

a) **Festlegung der Geraden durch Flächengleichheit.** Der Polygonzug, durch den die Materialfunktion  $\sigma(S)$  angenähert werden soll, verläuft von dem Koordinatenursprung entlang der Abszisse bis zum Punkt  $S_1$  und von dort nach oben entlang der Geraden mit der Neigung  $B$  bis  $S_0, \sigma_0$ . Es sind nun für die einfache Näherung die Forderungen zu erfüllen:

$$\sigma_0^* = \sigma_0 \quad \text{und} \quad \int_{S_1}^{S_0} \sigma^* dS = \int_0^{S_0} \sigma dS \quad \text{mit} \quad \sigma^* = B(S - S_1). \quad (34)$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$S_0 - S_1 = 2S_0 f \quad \text{und} \quad B = \frac{1}{2f} \cdot \frac{\sigma_0}{S_0} \quad \text{mit} \quad f = \frac{\int_0^{S_0} \sigma dS}{\sigma_0 S_0}. \quad (35)$$

$f$  ist ein „Füllfaktor“, der angibt, zu welchem Bruchteil die Fläche unter der  $\sigma(S)$ -Kurve die gesamte Rechtecksfläche  $\sigma_0 \cdot S_0$  ausfüllt.

Setzt man die gefundenen Ergebnisse für  $B$  und  $S_0 - S_1$  in die allgemeinen Charakteristikengleichungen (26) bis (33) ein, dann resultieren die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} L &= 4\pi z f S_0 = \frac{2\pi S_0}{-\ln \varrho_{th}} & \varrho_{th} &= e^{-\frac{1}{2zf}} \\ G &= 6,73 R^2 \sigma_0 e^{-\frac{1}{zf}} = \pi R^2 \varrho_e^2 \sigma_0 & \varrho_e &= 1,46 e^{-\frac{1}{2zf}} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1,08}{R} \left[ \frac{2f S_0}{\sigma_0} e^{\frac{1}{2zf}} \right] \\ I &= 7,27 R \sqrt{2f S_0 \sigma_0} e^{-\frac{1}{2zf}} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Diese Gleichungen eignen sich wegen ihrer Einfachheit gut für qualitative Diskussionen und für Berechnungen an unkomplizierten Funktionen. Bei stark schwankenden Ausgangskurven empfiehlt es sich jedoch, die Näherungsgerade für die  $\sigma(S)$ -Kurve in besserer Weise der Kurve anzupassen.

b) **Bestimmung der Geraden durch das Minimalprinzip\*.** Eine möglichst gute Anpassung der Geraden  $\sigma^* = B(S - S_0)$  an die  $\sigma(S)$ -Kurve könnte man durch die Forderung erzielen, daß der Abstand zwischen Gerade und Kurve, quadriert und integriert, ein Minimum sei. Um nicht zu komplizierte Ergebnisse zu erhalten, begnügen wir uns damit,

\* Zu diesem Abschnitt hat Herr Dozent Dr. S. ELKOMOS wesentlich beigetragen, wofür wir ihm sehr dankbar sind.

an Stelle des lotrechten Abstandes denselben in Ordinatenrichtung zu nehmen. Demnach lautet die Forderung:

$$\int_0^{S_1} (\sigma^* - \sigma)^2 dS + \int_{S_1}^{S_0} (\sigma^* - \sigma)^2 dS = \text{Extr.} \quad (38)$$

Setzt man hier den Näherungspolygonzug  $\sigma^*$  von Gl. (12a, b) ein, dann folgt zunächst:

$$2B \left\{ S_1 \int_0^{S_0} \sigma dS + \int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS - S_0 \int_0^{S_0} \sigma dS - \int_0^{S_1} \int_0^S \sigma dS dS \right\} + \left\{ + \frac{B^2}{3} (S_0 - S_1)^3 + \int_0^{S_0} \sigma^2 dS = \text{Extr.} \right\} \quad (39)$$

Da diese Funktion sowohl von  $B$  als auch von  $S_1$  abhängt, müssen die beiden partiellen Ableitungen  $\partial/\partial B$  und  $\partial/\partial S_1$  einzeln verschwinden. So erhält man zwei Gleichungen zur Bestimmung von  $S_1$  und  $B$ . Vernachlässigt man darin

$$\int_0^{S_1} \sigma dS \ll \int_0^{S_0} \sigma dS \quad \text{und} \quad \int_0^{S_1} \int_0^S \sigma dS dS \ll \int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS, \quad (40)$$

dann wird

$$(S_0 - S_1) = 3 \frac{\int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS}{\int_0^{S_0} \sigma dS} = 3f_1 S_0, \quad (41)$$

$$B = \frac{2}{9} \frac{\left( \int_0^{S_0} \sigma dS \right)^3}{\left( \int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS \right)^2} = \frac{2f}{9f_1^2} \frac{\sigma_0}{S_0} \quad (42)$$

und mit der Geradengleichung (12a, b)

$$\sigma_0^* = \frac{2f}{3f_1} \sigma_0, \quad (43)$$

wobei von der dem Füllfaktor  $f$  analogen Definition

$$f_1 = \frac{\int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS}{S_0 \int_0^{S_0} \sigma dS} \quad (44)$$

Gebrauch gemacht wurde. — Zu denselben Ergebnissen würde man kommen, wenn man forderte, daß sowohl die Fläche als auch das Doppelintegral für die  $\sigma(S)$ -Kurve und den Polygonzug  $\sigma^*(S)$  jeweils gleich sein sollen.

Diese Werte in die allgemeinen Gln. (30) bis (33) eingesetzt, liefern die Charakteristiken

$$\left. \begin{aligned} L &= \frac{2\pi S_0}{-\ln \varrho_{th}} & \varrho_{th} &= e^{-\frac{1}{3z/f_1}} \\ G &= \pi \varrho_e^2 R^2 \sigma_0 & \varrho_e &= 1,46 \sqrt{\frac{2f}{3f_1}} e^{-\frac{1}{3z/f_1}} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Bemerkenswert ist, daß das Verhältnis der relativen Radien nicht mehr konstant, sondern schwach von den  $f$ - und  $f_1$ -Faktoren abhängig geworden ist.

In der Formeltabelle für die Ergebnisse sind die wichtigsten Gleichungen zusammengestellt, und zwar in der Spalte A für das Kanalmodell mit unterschiedenen, aber zunächst unbekannten Radien  $\varrho_{th}$  für die Wärmeableitung und  $\varrho_e$  für die elektrische Leitung. In Spalte B wird dann die Approximation der  $\sigma(S)$ -Kurve durch den Polygonzug Abszisse—Gerade mit den noch unbestimmten Parametern  $\sigma_0^*$  und

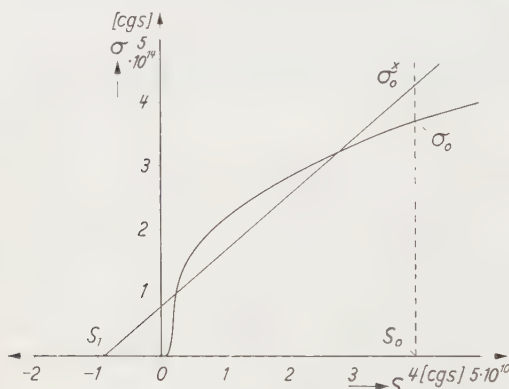


Fig. 6. Annäherung der  $\sigma(S)$ -Funktion durch Ordinate und Gerade bei sehr großen Stromstärken ( $S_1 < 0$ )

$S_0 - S_1$  durchgeführt, woraus sich bereits die Beziehungen zwischen den Radien und den Parametern ergeben. Die Festlegung der Geraden durch die Forderung nach Flächengleichheit und  $\sigma_0^* = \sigma_0$  liefern die Formeln in Spalte C, während schließlich in Spalte D die entsprechenden Gleichungen für die Minimummethode eingetragen sind.

c) Festlegung der Geraden bei sehr großen Stromstärken. Bei sehr großen Stromstärken kann der Fall eintreten, daß der logarithmische Abfall in der radialen  $S$ -Verteilung (Fig. 4) ganz verschwindet und die elektrische Leitfähigkeit praktisch bis an das Rohr reicht. In Fig. 4 würde dann  $x_R$  unter 2,405 sinken und  $S_1$  negativ werden (Fig. 6). Die  $f$ - bzw.  $f_1$ -Faktoren steigen gleichzeitig über  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{1}{3}$ . Unter diesen Umständen muß der als Näherung für die  $\sigma(S)$ -Kurve angesetzte Polygonzug  $\sigma^*$  vom Ursprung aus zunächst der Ordinate bis zum Schnittpunkt  $B S_1$  mit der Geraden  $\sigma^* = B(S - S_1)$  folgen, um dann wieder auf diese selbst überzugehen. An der formalen Lösung (15), nach der  $\sigma^*/\sigma_0$  und  $S - S_1/S_0 - S_1$  mit der Bessel-Funktion abfallen, ändert sich

Definition:  $x_0 = 2,405$ ;  $z = 1,2484$ ;  $q = r/R$ ;  $S = \int_0^x r dT$ ;  $t = \int_0^x \sigma dS / S_0 S_1$ ;  $t_1 = \int_0^x \sigma dS / S_0 S_1$

	A) Kanalmodell	B) $\sigma(S)$ approx. durch Gerade	C) Einfache Näherung	D) Minimummethode
1		$\sigma_i^* = \sigma_0^* \left( 1 - \frac{S_0 - S}{S_0 - S_1} \right)$	$\sigma_0^* = \sigma_0; \quad S_0 - S_1 = 2f S_0$	$\sigma_0^* = \sigma_0 2f / 3f_1; \quad S_0 - S_1 = 3f_1 S_0$
2	$\sigma_i^* = \sigma_0$	$\sigma_i^* = \sigma_0^* J_0(x) \quad \text{bis } x = x_0$	$\sigma_0^* = \sigma_0^* J_0(x) \quad \text{bis } x = x_0$	$\sigma_0^* = \sigma_0^* J_0(x) \quad \text{bis } x = x_0$
3		$x = x_0 e^{\frac{1}{z} \frac{S_0}{e^z(S_0 - S_1)}} q \quad [1,08]$	$x = 1,08 e^{\frac{2zf}{z}} q$	$x = 1,08 e^{\frac{3zf_1}{z}} q$
4	$\sigma_a^* = 0$	$\sigma_a^* = 0$	$\sigma_a^* = 0$	$\sigma_a^* = 0$
5	$S_i = S_0$	$S_i = S_0 - (S_0 - S_1) (1 - J_0(x)) \quad \text{bis } x = x_0$	$S_i = S_0 - 2f S_0 (1 - J_0(x))$	$S_i = S_0 - 3f_1 S_0 (1 - J_0(x))$
6	$S_a = S_0 \frac{\ln q}{\ln q_{th}}$	$S_a = - (S_0 - S_1) z \ln q$	$S_a = - 2f S_0 z \ln q$	$S_a = - 3f_1 S_0 z \ln q$
7	$L = - \frac{2\pi S_0}{\ln q_{th}}$	$L = 2\pi z (S_0 - S_1)$	$L = 4\pi z f S_0$	$L = 6\pi z f_1 S_0$
8	$G = \pi R^2 q_e^2 \sigma_0$	$G = \frac{2\pi z}{x_0^2} e^z R^2 \sigma_0^* e^{\frac{-2S_0}{z(S_0 - S_1)}} \quad [6,73]$	$G = 6,73 R^2 \sigma_0 e^{\frac{-1}{z} f}$	$G = 6,73 R^2 \frac{2f}{3f_1} \sigma_0 e^{\frac{-2}{3f_1} f_1}$
9	$E = \frac{1}{R q_e} \left[ \frac{2S_0}{-\sigma_0 \ln q_{th}} \right]$	$E = \frac{x_0}{R} e^{-z} \left[ \frac{S_0 - S_1}{\sigma_0^*} e^{\frac{S_0}{z(S_0 - S_1)}} \right] \quad [1,08]$	$E = \frac{1,08}{R} \left[ \frac{1}{2f} \frac{S_0}{\sigma_0} e^{\frac{2zf}{z}} \right]$	$E = \frac{1,08}{R} \left[ \frac{1}{3f_1} \frac{S_0}{\sigma_0} e^{\frac{3zf_1}{z}} \right]$
10	$I = \pi R q_e \left[ \frac{2S_0 \sigma_0}{-\ln q_{th}} \right]$	$I = \frac{2\pi z}{x_0} e^z R \left[ (S_0 - S_1) \sigma_0^* e^{\frac{-S_0}{z(S_0 - S_1)}} \right] \quad [7,27]$	$I = 7,27 R \left[ 2f S_0 \sigma_0 e^{\frac{2zf}{z}} \right]$	$I = 7,27 R \left[ 2f S_0 \sigma_0 e^{\frac{3zf_1}{z}} \right]$
11	$q_e = ?$	$q_e = \frac{1}{\sqrt{2z}} e^{\frac{1}{z} \frac{-S_0}{e^z(S_0 - S_1)}} \left[ \frac{\sigma_0^*}{\sigma_0} \right] \quad [1,46]$	$q_e = 1,46 e^{\frac{-1}{2f} f}$	$q_e = 1,46 \sqrt{\frac{-1}{2f} \frac{f_1}{3f_1}}$
12	$q_{th} = ?$	$q_{th} = e^{\frac{-S_0}{z(S_0 - S_1)}}$	$q_{th} = e^{\frac{-1}{2f} f}$	$q_{th} = e^{\frac{-1}{3f_1} f_1}$
13	$\frac{q_e}{q_{th}} = 1$	$\frac{q_e}{q_{th}} = \frac{1}{\sqrt{2z}} e^{\frac{1}{z} \frac{-S_0}{e^z(S_0 - S_1)}} \left[ \frac{\sigma_0^*}{\sigma_0} \right] \quad [1,46]$	$\frac{q_e}{q_{th}} = 1,46$	$\frac{q_e}{q_{th}} = 1,46 \sqrt{\frac{2f}{3f_1}}$

nichts, nur rückt jetzt das  $x_R$  in das Innere der Bessel-Funktion hinein, nämlich dorthin, wo  $S$  auf 0 abgesunken ist, bzw. wo die Bessel-Funktion den Wert

$$J_0(x_R) = \frac{-S_1}{S_0 - S_1} \quad (\text{Bestimmungsgleichung für } x_R) \quad (46)$$

erreicht hat. Da  $S_1$  selbst negativ ist, wird  $J_0(x_R)$  positiv. Aus der Substitutionsgleichung (13) finden wir mit dem durch Gl. (46) festgelegten  $x_R$  die Feldstärke zu

$$E_{gr} = x_R / R \mid B \quad (47)$$

und die Leistung aus dem Wärmestrom an der Rohrwandung zu

$$L_{gr} = -2R\pi \left( \frac{dS}{d\tau} \right)_R = -2\pi x_R \left( \frac{dS}{dx} \right)_{x_R} = +2\pi x_R J_1(x_R) (S_0 - S_1). \quad (48)$$

Mit  $E_{gr}$  und  $L_{gr}$  sind auch die Größen  $G_{gr}$  und  $I_{gr}$  auf die Parameter der Geraden zurückgeführt.

Zur Ermittlung der Geradenparameter selbst aus der Flächengleichheit darf die Integration der Geraden nun nicht bei  $S_1$ , sondern muß bei 0 anfangen:

$$\int_0^{S_0} \sigma dS = B \int_0^{S_0} (S - S_1) dS. \quad (49)$$

Zusammen mit der unveränderten Beziehung  $\sigma_0^* = \sigma_0$  liefert die Ausrechnung die Parameter

$$B = 2(1-f) \frac{\sigma_0}{S_0} \quad S_0 - S_1 = \frac{S_0}{2(1-f)}, \quad (50)$$

die in die obigen Gleichungen für  $E_{gr}$ ,  $L_{gr}$  usw. einzusetzen sind.

Entsprechend ist bei Anwendung der genaueren Doppelintegralmethode zu fordern

$$\int_0^{S_0} \sigma dS - B \int_0^{S_0} (S - S_1) dS \quad \text{und} \quad \int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS = B \int_0^{S_0} \int_0^S (S - S_1) dS dS, \quad (51)$$

mit dem Ergebnis

$$B = 6f(1-2f_1) \frac{\sigma_0}{S_0}; \quad S_0 - S_1 = \frac{1}{3} \frac{2-3f_1}{1-2f_1} S_0; \quad \frac{\sigma_0^*}{\sigma_0} = 2f(2-3f_1). \quad (52)$$

Für diesen letzten Fall schreiben sich die Charakteristikkgleichungen:

$$J_0(x_R) = -\frac{1-3f_1}{2-3f_1}, \quad (53)$$

$$L_{gr} = 6\pi S_0 \frac{x_R}{9} \frac{2-3f_1}{1-2f_1} J_1(x_R) \quad G_{gr} = 4\pi R^2 f \sigma_0 (2-3f_1) \frac{J_1(x_R)}{x_R} \quad (54)$$

für  $f_1 > \frac{1}{3}$ . Nun ist:

$$L = 6\pi S_0 z f_1 \quad G = 4\pi R^2 f \sigma_0 \frac{z e^{\frac{2}{3}z} e^{-\frac{2}{3}z/f_1}}{2,405^2 3 f_1} \quad (45a)$$

für  $f_1 < \frac{1}{3}$ .

Den  $L_{gr}$ - $G_{gr}$ -Charakteristiken für große Stromstärken (54) haben wir die früheren Gleichungen für nicht zu hohe Stromstärken (45a) in geeigneter Form beigelegt, um den Vergleich beider zu ermöglichen. Die Funktionenpaare, in denen sich die Leistung bzw. der Leitwert unterscheiden, zeigen für praktisch mögliche Fälle nur Abweichungen von etwa 1%, so daß man auch bei großen Stromstärken mit den unteren Formeln (45a) rechnen darf.

### VIII. Diskussion der Charakteristikengleichungen

Bei der Diskussion wollen wir uns an die  $L$ - $G$ -Darstellung halten z.B. in der Formeltabelle Gl. (7) und (8). Leistung  $L$  und Leitwert  $G$  sind als Funktion des Parameters  $S_0$  angegeben, von dem sowohl  $\sigma_0$  als auch die  $f$ - und  $\varrho_{e,th}$ -Werte abhängen. Wären die Kanalaradien  $\varrho_{e,th}$  konstant, dann würde die Charakteristik in logarithmischer Darstellung dem Verlauf nach einfach die  $\sigma(S)$ -Kurve sein, wobei die  $L$ -Achse mit der  $S_0$ -Achse und die  $G$ -Achse mit der  $\sigma_0$ -Achse zusammenfallen würde. Die Verschiebungsvektoren sind durch die Komponenten  $-2\pi/\ln \varrho_{th}$  in  $L$ -Richtung und  $\pi R^2 \varrho_e^2$  in  $G$ -Richtung gegeben. Da die  $\varrho_{e,th}$ -Werte aber in Wirklichkeit variabel sind, kommt zu der Verschiebung noch eine Verzerrung hinzu (s. auch Fig. 10).

Lassen wir noch weiterhin für eine grobe Betrachtung die Änderung der  $\varrho_{e,th}$ -Werte außer acht und bedenken, daß die  $\sigma(S)$ -Funktion wieder in logarithmischer Darstellung (siehe z.B. Fig. 7) von großer Steilheit bei kleinem Ionisationsgrad über die Neigung Eins in einen flacheren Verlauf bei großem Ionisationsgrad übergeht, dann gilt gerade das Umgekehrte für die  $L$ - $G$ -Charakteristik, während in dem um  $45^\circ$  gedrehten  $\ln E$ - $I$ -System die zunächst fallende Charakteristik ein Minimum durchläuft, um dann wieder anzusteigen. Auf diese Weise läßt sich der typische Verlauf von Bogencharakteristiken mit fallendem Teil, Minimum, und steigendem Teil aus der immer weniger stark zunehmenden Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Temperatur und damit von  $S_0$  erklären. — Weiter kann man in diesem groben Rahmen sagen, daß die  $\sigma(S)$ -Kurve bei einem im Mittel großen Wärmeleitwert auch bei großen  $S$ -Werten liegt, wodurch die  $L$ - $G$ -Charakteristik zu größeren  $L$ -Werten, bzw. die  $E$ - $I$ -Charakteristik nach rechts oben geschoben wird. Dagegen hat eine relativ gute elektrische Leitfähigkeit eine Lage der Charakteristik bei hohen  $G$ -Werten bzw. im  $E$ - $I$ -Diagramm rechts unten zur Folge.

Die Berücksichtigung der Veränderlichkeit von  $\varrho_{e,th}$  liefert naturgemäß genauere Ergebnisse: Die Neigung der logarithmischen  $E$ - $I$ -Kurve finden wir durch die Differentiation

$$\frac{d \ln E}{d \ln I} = \frac{d \ln \frac{L}{G}}{d \ln I^2} = \frac{d \ln S_0}{d \ln I^2} \left( \frac{d \ln \frac{S_0}{-\ln \varrho_{th}}}{d \ln S_0} - \frac{d \ln (\sigma_0 \varrho_e^2)}{d \ln S_0} \right). \quad (55)$$

Da  $S_0$  im allgemeinen mit  $I^2$  steigt, wird das Vorzeichen der Neigung von dem Klammerausdruck bestimmt. Hier sind beide Differentialquotienten für sich positiv; während aber der im ersten Glied enthaltene Wärmestrom eine Erhöhung der Feldstärke herbeizuführen sucht, bewirkt ein erhöhter Leitwert im zweiten Glied wegen des negativen Vorzeichens ein Absinken der Feldstärke. Anfänglich überwiegt die letztere Wirkung bei weitem, und zwar sowohl wegen der mit der Temperatur stark ansteigenden Leitfähigkeit als auch wegen des wachsenden Bogenquerschnitts, wodurch die fallende Charakteristik entsteht. Wenn aber der Bogen das Rohr schon einigermaßen ausfüllt und die elektrische Leitfähigkeit wegen der vorangeschrittenen Ionisation weniger stark ansteigt, gewinnt das erste Glied die Oberhand und die Charakteristik wird nach Durchlaufen eines Minimums steigend.

Eine weitere Ausrechnung mit der einfachen Näherung (Tabelle Gl. C 9, 10, 11 und 12) liefert zunächst für die Neigung der logarithmischen Charakteristik

$$\left( \frac{\partial \ln E}{\partial \ln I} \right)_R = - (1 - 2f) \frac{1 + \frac{1 - 2zf}{1 - 2f} \frac{1}{z} \frac{d \ln f}{d \ln S}}{1 + \frac{1}{z} \frac{d \ln f}{d \ln S_0}}. \quad (55a)$$

Das Minimum liegt dort, wo

$$\frac{d \ln f}{d \ln S_0} = -z \frac{1 - 2f}{1 - 2zf}$$

ist. Nimmt man als Normalfall an, daß  $f$  und somit auch  $\varrho$  mit  $S_0$  ansteigt, dann kann  $f_{\text{Min}}$  nur zwischen  $\frac{1}{2} = 0,5$  und  $\frac{1}{2}z = 0,4$  und  $\varrho_e^{\text{Min}}$  nur zwischen 0,54 und 0,66 liegen. Beim Minimum wird also der Rohrdurchmesser gut zur Hälfte von dem Bogen ausgefüllt. — Sehr schnelle Änderungen des Wärmeleitwerts können in der Charakteristik aber auch sich überschlagende Wellen (Fig. 14) hervorrufen, gekennzeichnet durch das Verschwinden des Nenners in Gl. (55a):

$$\frac{d \ln f}{d \ln S_0} = -z.$$

Praktisch kann allerdings eine solche Welle nicht vollständig durchlaufen werden, weil der Bogen immer auf demjenigen Schnittpunkt der Widerstandsgeraden mit der Charakteristik brennt, der die kleinste Feldstärke erfordert. Daher tritt beim Durchfahren einer derartigen Welle eine Unstetigkeit im Bogenverhalten, wie z.B. Sprung in der Feldstärke und plötzliche Kernbildung auf. Man wird hierbei an gleichartige Erscheinungen im Wasserstoffbogen bei etwa 1 A erinnert, wobei

allerdings die Rolle der von EDELS<sup>8</sup> beobachteten Abweichung vom thermischen Gleichgewicht noch ungeklärt bleibt.

Andere, durch die Charakteristikenformeln gegebene Zusammenhänge werden noch in dem Abschnitt über Anwendungen behandelt werden.

## IX. Vergleich der Näherungslösungen mit exakten Rechnungen

a) **Einatomiges Gas.** Um die Brauchbarkeit des beschriebenen Näherungsverfahrens kennenzulernen, wenden wir es auf ein einatomiges Bogengas an. Für den Wärmeleitkoeffizienten eines solchen Gases bei kleinem Ionisationsgrad setzen wir mit Berücksichtigung der Persistenz und der Eucken-Korrektur<sup>9</sup> in guter Näherung an:

$$\kappa = \frac{3k}{2\sqrt{2} Q_{aa}} v_a \quad \text{mit} \quad v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_a}} \quad (56)$$

( $Q_{aa} = \pi(r_a + r_a)^2$  = Wirkungsquerschnitt der Atome gegeneinander).

Die Integration von  $\kappa$  über die Temperatur liefert die Wärmeleitfunktion

$$S = \int_0^T \kappa dT = \frac{2}{\sqrt{\pi m_a Q_{aa}}} (kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (57)$$

Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich aus der Elektronendichte  $n_e$  und der Beweglichkeit  $b_e$  unter Vernachlässigung des Ionenanteils zusammen wie

$$\sigma = e n_e b_e. \quad (58)$$

Die Elektronendichte wird von der Saha-Eggertschen Theorie zu

$$n_e = \sqrt{n_a} \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_i}{2kT}} \quad (59)$$

geliefert, in der bei kleinem Ionisationsgrad  $n_a = p/kT$  gesetzt werden darf. Das Verhältnis der Zustandssummen ist für diese überschlägige Rechnung vernachlässigt worden. Die Beweglichkeit ergibt sich aus gaskinetischen Ableitungen zu etwa

$$b_e = \frac{e}{\sqrt{3kT m_e n_a Q_{ae}}}, \quad (60)$$

worin  $Q_{ae}$  den Wirkungsquerschnitt der Atome gegenüber Elektronenstoß (RAMSAUER) bedeutet. So erhält man für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{e^2 m_e^{\frac{1}{2}}}{h^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{Q_{ae} \sqrt{p}} \cdot e^{-\frac{E_i}{2kT}} \quad (61)$$

<sup>8</sup> EDELS, H., u. W. A. GAMBLING: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **249**, 225 (1958).

<sup>9</sup> EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, 3. Aufl., Bd. II, S. 1. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1950.

und für die  $\sigma(S)$ -Funktion mit Gl. (57)

$$\sigma = \frac{(2m_e m_a)^{\frac{1}{2}} \pi e^2}{\sqrt{3} h^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{Q_{ae}} \sqrt{\frac{Q_{aa}}{p}} S^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_i}{(2\pi m_a Q_{aa}^2)^{\frac{1}{2}} S^{\frac{3}{2}}}}. \quad (62)$$

Aus Gl. (62) erkennt man bereits die wichtige Bedeutung, die nicht nur die Ionisierungsenergie  $E_i$ , sondern auch der Atomquerschnitt  $Q_{aa}$  hat, da beide im Exponenten der  $e$ -Funktion stehen. Nicht ganz so groß ist der Einfluß der Atommasse. Der Ramsauer-Querschnitt  $Q_{ae}$ , der die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, tritt demgegenüber in seiner Bedeutung zurück und noch mehr der nur mit der Wurzel eingehende Druck.

Setzt man für den Fall des Wasserstoffs<sup>10</sup>

$$Q_{aa} = 4\pi \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \text{und} \quad Q_{ae} = 130 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

dann resultiert der in Fig. 7 eingezeichnete Kurventeil für schwachen Ionisationsgrad.

Für das reine Plasma haben SPITZER u. Mitarb.<sup>11</sup> die elektrische und thermische Leitfähigkeit berechnet. Ihre Ergebnisse für einfache Ionisation sind:

$$\kappa = 6,28 \cdot 10^{50} \frac{k}{\ln A} (kT)^{\frac{5}{2}}, \quad (63)$$

$$\sigma = 0,865 \cdot 10^{32} \frac{1}{\ln A} (kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (64)$$

Lassen wir zunächst die nur langsame Veränderlichkeit des logarithmischen Gliedes außer acht, dann wird die Wärmeleitfunktion

$$S = \int_0^T \kappa dT = 6,28 \cdot 10^{50} \frac{2}{7 \ln A} (kT)^{\frac{7}{2}} \quad (65)$$

und  $\sigma(S)$  schließlich

$$\sigma = \frac{0,251 \cdot 10^{11}}{(\ln A)^{\frac{1}{2}}} \cdot S^{\frac{1}{2}}, \quad (66)$$

unabhängig von der Gasart und vom Druck. Der Füllfaktor  $f$  berechnet sich zu

$$f = \frac{1}{\sigma_0 S_0} \int_0^{S_0} \sigma dS = \frac{7}{10},$$

<sup>10</sup> MAECKER, H., TH. PETERS u. H. SCHENK: Z. Physik **140**, 119 (1955).

<sup>11</sup> SPITZER, L.: Physics of Fully Ionized Gases. New York: Interscience Publ., Inc. 1956.

ist für das reine Plasma also konstant. Ähnlich findet man  $f_1 = \frac{7}{17}$ . Dadurch reduzieren sich die Charakteristiken-gleichungen auf

$$L = K_L S_0;$$

$$G = K_G \sigma_0$$

und mit

$$\sigma_0 = K_\sigma S_0^{\frac{3}{2}}$$

wird

$$L \sim G^{\frac{2}{3}} \text{ bzw. } E \sim I^{\frac{4}{3}}. \quad (67)$$

In diese steigende Charakteristik des reinen Plasmas müßten alle Bogencharakteristiken bei vollständiger, einfacher Ionisierung asymptotisch einmünden.

Um die Materialfunktion  $\sigma(S)$  für ein reales, einatomiges Gas zu bekommen, haben wir die für kleinen Ionisationsgrad geltenden  $\sigma(T)$ - und  $\kappa(T)$ -Kurven durch plausible Interpolationszüge mit den für das reine Plasma geltenden verbunden (Fig. 7) und die notwendigen Einfach- und Doppelintegrationen zur Ermittlung von  $\sigma(S)$ ,  $f(S_0)$  und  $f_1(S_0)$  graphisch vorgenommen. Dabei wurde für  $A$  in gewisser Abweichung von SPITZERs Vorschlag der auf eigenen Messungen<sup>10</sup> beruhende Wert

$$A = \frac{kT}{e^2 n_2^{\frac{1}{2}}}$$

verwendet. In den Fig. 3, 6 und 7 ist  $\sigma(S)$ , in Fig. 8  $f(S_0)$ ,  $f_1(S_0)$  und  $\sigma_0^*/\sigma_0 = 2f/3f_1$  graphisch dargestellt. Mit diesen Größen können nun

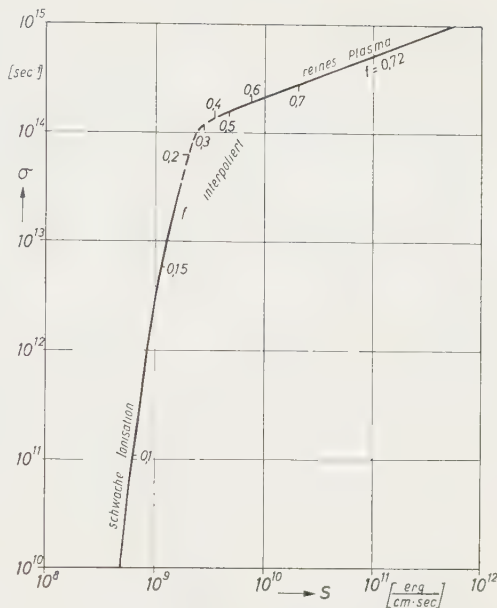


Fig. 7. Die Materialfunktion  $\sigma(S)$  für ein einatomiges, wasserstoffähnliches Gas, zusammengesetzt aus dem asymptotischen Verlauf bei schwacher Ionisierung, aus dem des reinen Plasmas und dem interpolierten Teil

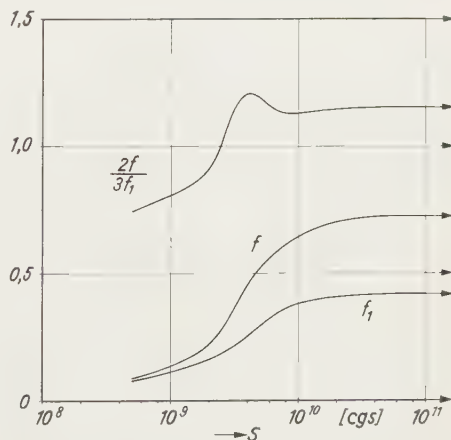


Fig. 8. Die Füllfaktoren  $f$  und  $f_1$  und das Verhältnis der Leitfähigkeiten  $\sigma_0^*/\sigma_0 = 2f/3f_1$  in Abhängigkeit von der Wärmeleitfunktion  $S$

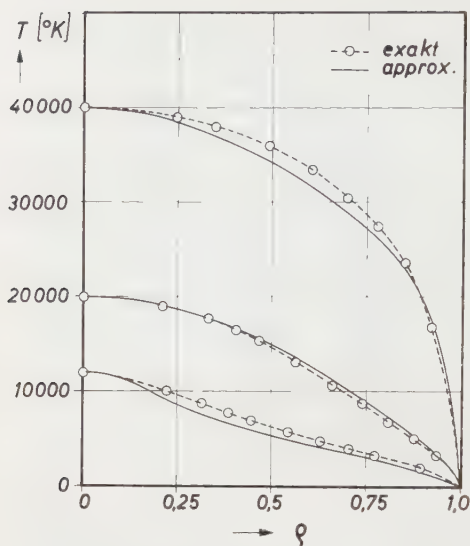


Fig. 9. Radiale Temperaturverteilung in einem Bogen mit wasserstoffähnlichem Gas bei verschiedenen Achsentemperaturen. Exakte und nach der Minimummethode genäherte Verteilungen

alle gewünschten Funktionen des Bogens ermittelt werden. Die für den Vergleich benötigten *exakten* Lösungen der Energiegleichung haben wir auf unserer Integriranlage durchrechnen lassen\*.

Die radialen *S*-Verteilungen nach der Minimummethode ergeben sich für den inneren bzw. äußeren Bogenbereich aus den Gln. (15), (24), (41) zu

$$S_i = S_0 - 3f_1 S_0 (1 - J_0(x)) \quad \text{für } x < 2,405 \quad (D 5)$$

mit

$$x = 2,405 e^{-\frac{1}{z}} \cdot e^{\frac{1}{3z^{1/2}}} \cdot \varrho \quad (D 3)$$

$$= 1,08 \cdot e^{\frac{1}{3z^{1/2}}} \cdot \varrho$$

und

$$S_a = -3z f_1 S_0 \ln \varrho \quad \text{für } x < 2,405. \quad (D 6)$$

Von der *S*-Verteilung führt die Definitionsgleichung (8) auf die radiale Temperaturverteilung, wovon einige mit verschiedenen Achsentempera-

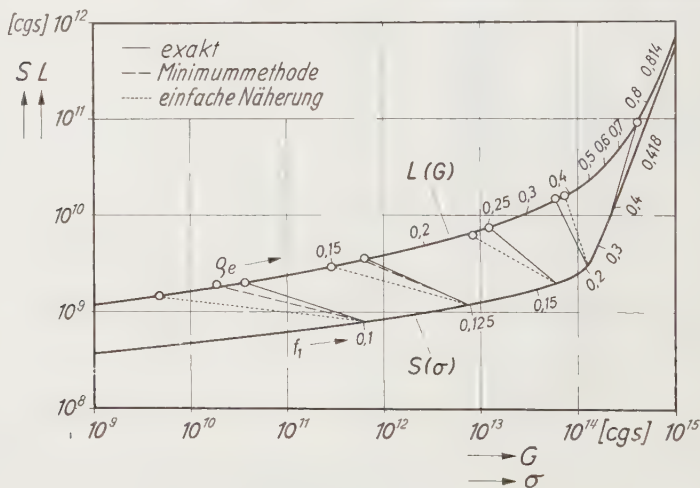


Fig. 10. Konstruktion der *L-G*-Charakteristik aus der  $\sigma(S)$ -Kurve mit Hilfe der vom effektiven Bogenradius abhängigen Verschiebungsvektoren. Vergleich zwischen den beiden Näherungsmethoden und der exakten Rechnung

\* Für die Integration der Elenbaas-Hellerschen Energiegleichung sind wir unserem Recheninstitut unter Leitung von Herrn Dipl.-Mathematiker H. HOFFMANN zu großem Dank verpflichtet.

turen zusammen mit den Ergebnissen der exakten Rechnung in Fig. 9 aufgezeichnet sind.

Wenn wir uns nun zur Prüfung der Charakteristiken der Tatsache erinnern, daß die  $L$ - $G$ -Charakteristik durch Verschiebung und Verzerrung der  $\sigma(S)$ -Kurve entsteht, dann sind die variablen Verschiebungsvektoren nach Größe und Richtung ein sehr geeignetes Objekt zur Genauigkeitsprüfung. In Fig. 10 sind daher für einige Punkte der  $\sigma(S)$ -Kurve die Verschiebungsvektoren eingezeichnet, und zwar ausgezogen nach der

exakten Rechnung, lang gestrichelt nach der Minimummethode gemäß Gl. (D 7 und 8) und kurz gestrichelt nach der einfachen Näherung nach Gl. (C 7 und 8). Die Darstellung zeigt, daß alle drei Methoden praktisch zu der gleichen Charakteristik führen, daß jedoch die Verschiebungsvektoren besonders bei kleinen  $L$ ,  $G$ -Werten deutliche Unterschiede zeigen. Nun sind nach den Formeln für die Charakteristiken die  $G$ -Komponenten der Vektoren ein Maß für den

elektrischen Radius  $\varrho_e$  und die  $L$ -Komponenten ein solches für den thermischen Radius  $\varrho_{th}$ . Die Unterschiede der Vektoren entsprechen daher Unterschieden in den Radien. Trotzdem läßt sich aber aus der Darstellung entnehmen, daß die einfache Näherung für qualitative Überlegungen ausreicht, während man bei der Minimummethode von guter Übereinstimmung mit den exakten Ergebnissen sprechen darf, zumal man den Unterschied bei größeren  $L$ ,  $G$ -Werten gar nicht mehr einzeichnen kann. In Fig. 11 ist noch einmal die Charakteristik im  $I$ - $E$ -Diagramm eingetragen.

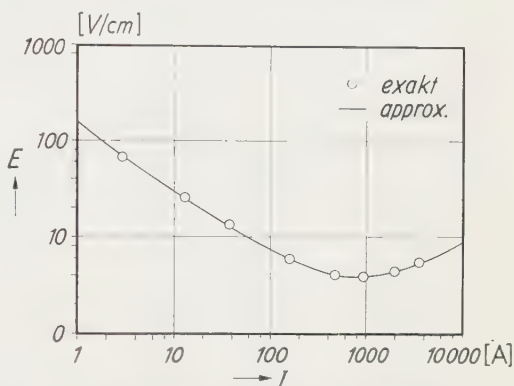


Fig. 11.  $E$ - $I$ -Charakteristik eines Bogens im wasserstoffähnlichen Gas mit  $R=1$  cm. Vergleich zwischen exakter Berechnung und Minimummethode

**b) Molekülgas.** Wenden wir uns jetzt dem wesentlich komplizierteren Fall eines Molekülgases zu, dann läßt sich die erforderliche  $\sigma(S)$ -Funktion nicht mehr analytisch, sondern nur noch graphisch darstellen. Zu diesem Zweck haben wir als Modellgas  $N_2$  gewählt, dessen Wärmeleitfähigkeit mit allen Diffusionsprozessen berechnet worden ist<sup>12</sup>. Das auffallende Maximum der Wärmeleitfähigkeit (Fig. 12) ist auf die Diffusion der Dissoziationsenergie zurückzuführen. Bei der gleichen Temperatur hat die Wärmeleitfunktion  $S$  einen besonders steilen Anstieg,

<sup>12</sup> BURHORN, F.: Z. Physik **155**, 42 (1959).

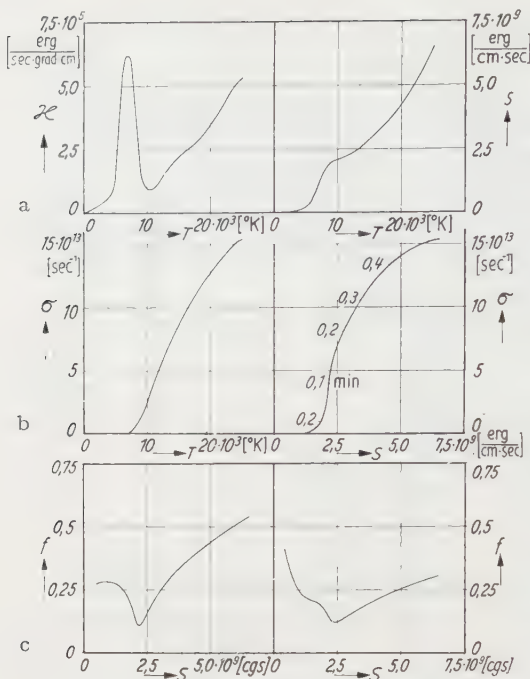


Fig. 12 a—c. Materialfunktionen eines Moleküllases. Von links nach rechts: a)  $\kappa(T)$ ;  $S(T) = \int_0^T \kappa dT$ . b)  $\sigma(T)$ ;  $\sigma(S)$ . c)  $f(S)$ ;  $f_1(S)$

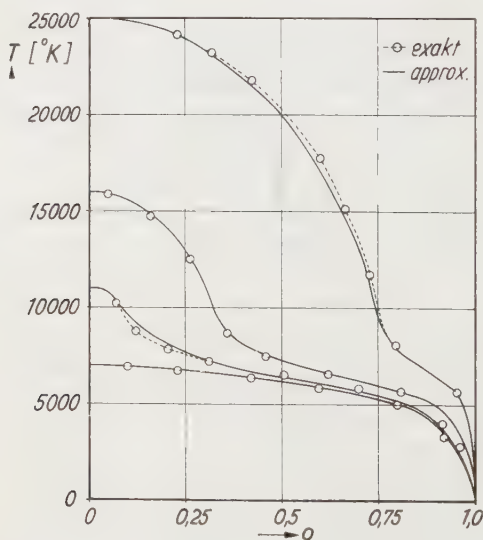


Fig. 13. Radiale Temperaturverteilung in einem Bogen mit Moleküllas bei verschiedenen Achsentemperaturen. Exakte und nach der Minimummethode genäherte Verteilungen. Kernbildung

der später in einen flachen Teil ausläuft, entsprechend dem anschließenden Minimum in  $\kappa$ . Weiterhin ist in Fig. 12 die nach den üblichen Methoden berechnete elektrische Leitfähigkeit und schließlich die gesuchte  $\sigma(S)$ -Kurve eingetragen. Unten in Fig. 12 sind die Funktionen  $f$  und  $f_1$  über  $S$  dargestellt. Mit den Materialfunktionen  $\sigma(S)$ ,  $f(S)$  und  $f_1(S)$  gehen wir in die Formeln D der Tabelle ein und vergleichen die Ergebnisse wieder mit den exakt berechneten Resultaten. Die radialen Temperaturverteilungen in Fig. 13 liefern trotz der komplizierten Ausgangsfunktion eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen exakten und Näherungslösungen. Außerdem zeigen die Verteilungen bei höheren Stromstärken die für ein Moleküllas typische Ausbildung eines Kerns, der auf das hohe Wärmeleitmaximum auf Grund der Diffusion von Dissoziationsenergie zurückgeht. — Aus denselben Ursachen tritt bei der Charakteristik für  $R=1$  (Fig. 14) in beiden Kurven eine kleine Welle auf, die beim Näherungsverfahren etwas zu stark ausgeprägt ist. Ähnlich ist auch beim effektiven Radius  $\varrho_e$  als Funktion vom Leitwert  $G$

in Fig. 15 die Struktur der Kurve etwas überbetont, trotzdem bleiben die Abweichungen gering. Auch an dieser Kurve sieht man, daß der Bogen, nachdem er eine gewisse Breite erreicht hat, plötzlich dünn wird, weil sich wieder an dieser Stelle der heiße, gut leitende Kern ausbildet.

## X. Einige Anwendungen

Die oben durchgeführten Vergleiche haben die Brauchbarkeit der Näherungsverfahren, insbesondere der Minimummethode, in befriedigender Weise dargetan. Wir wollen nun das Verfahren auf einige spezielle Fragen anwenden.

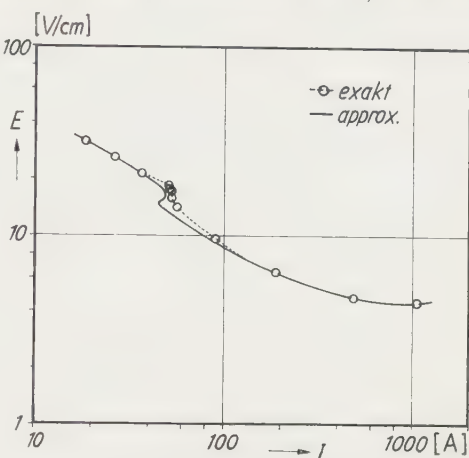


Fig. 14.  $E$ - $I$ -Charakteristik eines Bogens im Molekülgas mit  $R=1$  cm. Vergleich zwischen exakter Berechnung und Minimummethode

a) Achsentemperatur in Abhängigkeit von der Leistung. Da die Achsentemperatur  $T_0$  mit der Wärmeleitfunktion  $S_0$  in der Achse zu-

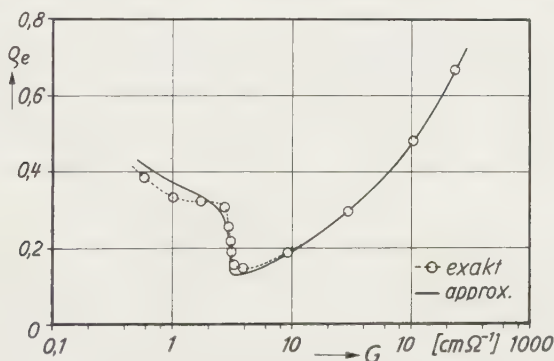


Fig. 15. Vergleich zwischen dem exakt und nach der Minimummethode berechneten Bogenradius als Funktion des Leitwertes für ein Molekülgas

sammenhängt, können wir den gesuchten Zusammenhang unmittelbar aus der Leistungsgleichung ableiten. Dazu wählen wir Gl. A 6 und könnten mit Gl. C 12 die Verbindung zwischen  $q_{th}$  und  $S_0$  herstellen. Danach ist

$$L = \frac{2\pi S_0}{-\ln q_{th}}; \quad \frac{dL}{dS_0} = \frac{2\pi}{-\ln q_{th}} \left( 1 - \frac{1}{\ln q_{th}} \cdot \frac{d \ln q_{th}}{d \ln S_0} \right).$$

Wegen  $dS_0 = \kappa_0 dT_0$  wird

$$dL = -\frac{2\pi\kappa_0}{-\ln\varrho_{th}} \left( 1 + \frac{1}{-\ln\varrho_{th}} \cdot \frac{d\ln\varrho_{th}}{dT_0} \right) dT_0. \quad (68)$$

Bei Vernachlässigung des nur schwachen Einflusses von  $\varrho_{th}$  zeigt sich, daß eine hohe Wärmeleitfähigkeit in der Achse die Zunahme der Achsentemperatur stark behindert ( $-\ln\varrho_{th}$  ist immer positiv), ein Fall, der beim Niederstrombogen in Luft durch die große Dissoziationswärmeleitfähigkeit des  $N_2$ - und auch des  $O_2$ -Moleküls realisiert ist. Ein kleiner Wärmeleitwert dagegen, wie er im Luftkohlebogen bei vollständiger Dissoziation vorhanden ist, führt zu einem sehr raschen Temperaturanstieg und zum Übergang vom Niederstrombogen zum Hochstrombogen mit seinem heißen, hellen Kern (vgl. hierzu auch A. KING\*). Die mit der Kernentstehung verknüpfte Querschnittsverminderung des Bogens kehrt das normalerweise positive Vorzeichen vor  $d\ln\varrho_{th}/dT_0$  um und verstärkt dadurch noch die Steilheit des Temperaturanstieges, weswegen man in diesem Falle oft von einem *Temperatursprung* redet.

Geringe Wärmeleitfähigkeit liegt auch beim Argon wegen des großen Atomgewichts und wegen des Fehlens jeglicher Reaktionen vor. Aus diesem Grunde steigt die Temperatur im Argonbogen schnell an und erreicht schon bei kleinen Leistungen große Werte<sup>13</sup>.

**b) Extrem hohe Temperaturen.** Stellen wir nun die Frage, ob man im Lichtbogen Temperaturen, die zur Auslösung thermonuklearer Fusionsprozesse ausreichend sind, herstellen könne, so kann wieder die Leistungsgleichung in der Form D 7 darauf Antwort geben. Mit  $f_1 = \frac{7}{17}$  für das reine Plasma und mit Gl. (63) findet man leicht

$$L = K \cdot T^{\frac{7}{2}} \quad \text{bzw.} \quad T \sim L^{\frac{2}{7}}. \quad (69)$$

Der genaue Zusammenhang zwischen  $L$  und  $T$  für ein einatomiges Gas, bei kleineren Temperaturen auch unter Berücksichtigung der Neutralgaskomponente, ist in Fig. 16 graphisch dargestellt. Danach müßte man die Leistung von vielen Großkraftwerken in einem Zentimeter Bogen investieren, um eine Temperatur von  $10^6$  °K zu erreichen, ein unwirtschaftliches und völlig unbeherrschbares Unternehmen. Die nicht berücksichtigte Abstrahlung würde die Kurve noch mehr herabdrücken. Zum Vergleich mit experimentellen Untersuchungen sind Meß-

\* KING, A.: Colloquium Spectroscopium Internationale VI (Amsterdam 1956) Pergamon Press Ltd. London.

<sup>13</sup> BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **139**, 212 (1954).

ergebnisse von JÜRGENS<sup>14</sup>, LARENZ<sup>15</sup> und BURHORN, MAECKER und PETERS<sup>16</sup> eingetragen, die mit ihrem asymptotischen Verlauf noch mehr die Aussichtslosigkeit für Temperatursteigerungen auf diese Weise unterstreichen. Die Verluste durch Wärmeableitung, Strahlung und Konvektion sind eben zu groß, als daß die gesteigerte Leistungszufuhr wesentliche Temperaturerhöhungen herbeiführen könnte.

Bemerkenswert ist noch, daß nur der Wärmeleitwert maßgebend für die Temperaturabhängigkeit von der Leistung ist, während die elektrische

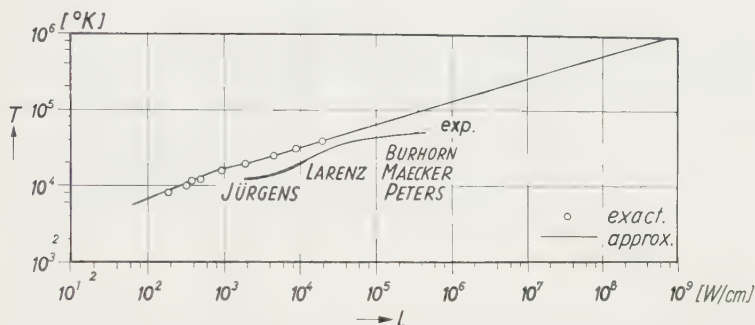


Fig. 16. Achsentemperatur eines in wasserstoffähnlichem Gas brennenden Bogens als Funktion der Leistung/cm Säule. Dazu die Kurve experimenteller Meßergebnisse am wasserstabilisierten Hochleistungsbogen

Leitfähigkeit lediglich die Aufteilung der Leistung auf Stromstärke und Feldstärke regelt, und zwar nach den Gln. (C 9 und 10 oder D 9 und 10) in dem Sinne, daß eine gute Leitfähigkeit eine große Stromstärke zur Folge hat und umgekehrt.

c) **Feldstärke und Rohrdurchmesser.** Daß sich die Feldstärke umgekehrt proportional mit dem Rohrdurchmesser bei konstanter Leistung ändert, wurde oben schon mehrfach erwähnt. Wenn jedoch in ein und demselben Stromkreis zwei Bögen oder Bogenteile mit verschiedenen Rohrdurchmessern hintereinandergeschaltet sind, so daß nicht die Leistung, sondern die Stromstärke für beide gleich ist, dann folgt aus den logarithmierten und differenzierten Gln. C oder D 9 und 10

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} d \ln E &= -d \ln R + d \ln \varphi(S_0) \\ d \ln I &= d \ln R + d \ln \psi(S_0) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (70)$$

<sup>14</sup> JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952).

<sup>15</sup> LARENZ, R. W.: Z. Physik **129**, 327, 343 (1951).

<sup>16</sup> BURHORN, F., H. MAECKER u. TH. PETERS: Z. Physik **131**, 28 (1951).

zunächst

$$\left(\frac{\partial \ln E}{\partial \ln R}\right)_I = -1 + \frac{d \ln \varphi}{d \ln \psi} \left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial \ln R}\right)_I = -\left(1 + \frac{d \ln \varphi}{d \ln \psi}\right) \quad (71)$$

und mit

$$\left(\frac{\partial \ln E}{\partial \ln I}\right)_R = \frac{d \ln \varphi}{d \ln \psi} \quad (72)$$

schließlich

$$\left(\frac{\partial \ln E}{\partial \ln R}\right)_I = -1 - \left(\frac{\partial \ln E}{\partial \ln I}\right)_R. \quad (73)$$

Fällt also die Charakteristik  $(\partial \ln E / \partial \ln I)_R$  umgekehrt proportional ab, was bei kleinen Stromstärken annähernd der Fall ist, dann ändert sich die Feldstärke gar nicht mit dem Rohrdurchmesser, die Kurve verschiebt sich in sich selbst. Im Minimum der Charakteristik ändert sich  $E$  mit  $1/R$ , also gerade so, als ob statt der Stromstärke die Leistung festgehalten würde, denn beide sind im Minimum proportional. Bei steigender Charakteristik wird die Feldstärke schließlich noch empfindlicher auf Änderungen des Rohrdurchmessers.

d) **Steigerung der Temperatur durch äußere Kühlung.** Die oft genannte Regel, daß die Temperatur eines Bogens durch zusätzliche Kühlung ansteige, erweist sich nur dann als gültig, wenn die Stromstärke festgehalten wird. Da man als Modellvorgang einer zusätzlichen Kühlung die Verkleinerung des Rohrradius  $R$  ansehen kann, würde nämlich bei konstanter Leistung keine Beeinflussung der Wärmeleitfunktion und damit der Temperatur durch eine Einengung erfolgen, sondern nur bei gleichbleibender Stromstärke. Denn nach Gl. C oder D 10 ist

$$d \ln I = d \ln R + d \ln \psi(S_0) = 0 \quad (70)$$

oder

$$\left(\frac{\delta \ln S_0}{\delta \ln R}\right)_I = -\frac{1}{d \ln \psi / d \ln S_0} = -\left(\frac{\delta \ln S_0}{\delta \ln I}\right)_R. \quad (71)$$

In dem Maße also, wie die Wärmeleitfunktion mit der Stromstärke bei festem Rohrdurchmesser wächst, steigt sie auch mit einer *Rohrverengung*, und dasselbe gilt für die Temperatur.

Auf diese Weise könnten noch weitere Zusammenhänge studiert werden, etwa der Einfluß der Ionisierungsspannung, des Atomgewichts und der Wirkungsquerschnitte des Bogengases oder die Bedeutung einer Druckänderung u. a. m. Diese Diskussionen würden jedoch über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen.

### Zusammenfassung

Die Eigenschaften zylindrischer Bögen mit vernachlässigbarer Strahlung werden im wesentlichen von der Energiebilanz bestimmt. In diese

geht als einzige Materialfunktion  $\sigma(S)$  ein, wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und  $S$  die Wärmeleitfunktion, definiert durch  $S = \int_0^T \kappa dT$ , ist.

Nähert man diese Kurve durch ein Stück Abszisse und eine geeignete Gerade an, dann läßt sich die differentielle Energiebilanz integrieren und somit die radiale Temperaturverteilung, die Charakteristik und alle anderen Zusammenhänge analytisch angehen. Für die geeignete Festlegung der Geraden werden zwei Verfahren angegeben, von denen das bessere auf der Methode der kleinsten Quadrate beruht. Der Vergleich der so gefundenen Ergebnisse mit den maschinell integrierten Resultaten zeigt nicht nur für glatte Ausgangskurven, sondern auch für solche komplizierterer Natur sehr gute Übereinstimmung. An Hand einiger Anwendungsbeispiele werden Regeln abgeleitet, die teilweise bereits aus der Erfahrung bekannt sind.

Die numerischen Berechnungen in dieser Abhandlung wurden in dankenswerterweise von Fräulein HELGA BRÄNDLEIN ausgeführt.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

## Über die Berechnung der Photoerzeugung von $\pi^0$ aus Streudaten

Von

G. HÖHLER und A. MÜLLENSIEFEN

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Juli 1959)

The cross section for  $\pi^0$ -production is calculated from the results of the dispersion relation approach of CHEW, GOLDBERGER, LOW and NAMBU and compared with the experimental data. The predictions are made using the measured values of all scattering phase shifts. A fit of the theoretical result to  $\sigma(90^\circ)$  between 260 and 370 MeV gives  $f^2 = 0,082$ . There is no systematic deviation from the predictions for  $\sigma(90^\circ)$  up to  $E_\gamma = 450$  MeV. The general behavior of the asymmetry coefficient  $B$  is correct. A quantitative comparison which would show the contribution of the unknown electric dipole term  $N^{(+)}$  of CHEW et al. is only reasonable after the calculation of  $B$  and the measurements have been improved.  $C/A$  depends strongly on the small phases up to 240 MeV. The effects of the small phases are pretty large for  $\sigma(150^\circ)$  but there is no discrepancy similar to the results for  $\pi^+$ -production above 290 MeV.

The formula for the cross section does not reduce to the results of the phenomenological theories of BRUECKNER-WATSON, SACHS et al. and FELD, if the simplifications made by these authors are taken into account. The origin of the differences is discussed.

### 1. Einleitung

Zur Berechnung der Photoerzeugung von Pionen

$$\gamma + N \rightarrow N + \pi \quad (1.1)$$

( $N$  = Nukleon) betrachtet man das elektromagnetische Feld als eine kleine Störung, die Übergänge zwischen den Zuständen des Pion-Nukleon-Systems hervorruft. Die Matricelemente haben die Form

$$\langle \Psi_q^{(-)} | H_\gamma | \Psi_0 \rangle. \quad (1.2)$$

Dabei bezeichnet  $H_\gamma$  den Wechselwirkungsoperator und  $|\Psi_0\rangle, |\Psi_q^{(-)}\rangle$  sind Eigenzustände des Pion-Nukleon-Systems, die zum physikalischen Nukleon bzw. zu einem Streuzustand gehören, bei dem neben dem

physikalischen Nukleon noch ein Pion vorhanden ist. Der Streuzustand soll in der Ortsdarstellung asymptotisch die Form „ebene Welle + einlaufende Kugelwelle“ haben<sup>1,2</sup>.

Eine zuverlässige Näherung zur Berechnung des Matrixelements (1.2) aus dem Hamilton-Operator des  $N\pi\gamma$ -Systems ist gegenwärtig nicht bekannt. Die bisher entwickelten Methoden versagen, weil die  $\pi$ - $N$ -Wechselwirkung von den Grenzfällen der schwachen und auch der starken Kopplung weit entfernt ist. Es war einer der ersten quantitativen Erfolge der Mesontheorie, daß die Photoerzeugung trotzdem vorausgesagt werden kann, wenn man einige theoretisch noch nicht herleitbare Eigenschaften des  $\pi$ - $N$ -Systems aus Streuexperimenten entnimmt. Die am weitesten durchgeführte Theorie dieser Art stammt von CHEW, GOLDBERGER, LOW und NAMBU (künftig als CGLN zitiert)<sup>3-6</sup>.

Der erste Schritt zur theoretischen Behandlung der Photoerzeugung besteht in der Zerlegung des Matrixelements in 12 Amplituden, wobei Lorentz-Invarianz, Eich-Invarianz, crossing-Symmetrie und die Transformationseigenschaften von  $H_\gamma$  im Isoraum benutzt werden.

In der phänomenologischen Theorie<sup>7-10</sup> geht man dann durch eine Entwicklung nach Ableitungen von Legendre-Polynomen des Winkels zwischen Photon und Pion zu neuen Amplituden über, die einer Multipolentwicklung des Photons entsprechen und durch die Multipolordnung und den Zustand des Pions charakterisiert werden. Damit ist die Anwendung der Unitaritätsbedingung möglich geworden, nach der die Phasen der neuen Amplituden durch die Streuphasen gegeben sind. Analog zur Phasenanalyse könnte man jetzt versuchen, die 12 reellen Amplituden aus den experimentellen Daten zu bestimmen. Leider ist dieser Weg nicht gangbar, wir beschränken uns hier auf die Feststellung, daß in einer weiten Umgebung der Photonenergie 330 MeV für die  $\pi^0$ -Erzeugung die Amplitude ( $M\ 1, \frac{3}{2} \frac{3}{2}$ ) viel größer ist als alle andern.

<sup>1</sup> WATSON, K. M.: Phys. Rev. **88**, 1163 (1952).

<sup>2</sup> GELL-MANN, M., u. M. L. GOLDBERGER: Phys. Rev. **91**, 398 (1953).

<sup>3</sup> CHEW, G. F., M. L. GOLDBERGER, F. E. LOW u. Y. NAMBU: Phys. Rev. **106**, 1345 (1957).

<sup>4</sup> CORINALDESI, E.: Nuovo Cim. **4**, 1384 (1956).

<sup>5</sup> LOGUNOV, A. A., A. N. TAVKHELIDZE u. L. D. SOLOVYOV: Nuclear Phys. **4**, 427 (1957).

<sup>6</sup> Für den Beweis s. R. OEHRME u. J. G. TAYLOR: Phys. Rev. **113**, 371 (1959).

<sup>7</sup> FELD, B. T.: Phys. Rev. **89**, 330 (1953).

<sup>8</sup> WATSON, K. M.: Phys. Rev. **95**, 228 (1954).

<sup>9</sup> WATSON, K. M., J. C. KECK, A. V. TOLLESTRUP u. R. L. WALKER: Phys. Rev. **101**, 1159 (1956).

<sup>10</sup> GELL-MANN, M., u. K. M. WATSON: Annual Rev. Nucl. Sci. **4**, 219 (1954).

Die Resonanztheorien<sup>11-13</sup> gehen von dieser Tatsache aus und enthalten Modelle des  $N\pi\gamma$ -Systems, die den 3-3-Anteil der  $\pi$ - $N$ -Streuung und den aus der  $(M\ 1, \frac{3}{2}\ \frac{3}{2})$ -Amplitude folgenden Teil der Photoerzeugung gut reproduzieren sollen. Manche Autoren fügen als Korrektur noch eine störungstheoretische Abschätzung der übrigen Beiträge hinzu. Wegen des Resonanzcharakters der Reaktionen kann man auch sagen, daß ein Modell für den angeregten Zustand des Nukleons (Isobar  $J$ ) konstruiert wird, das wegen der Ladungsunabhängigkeit mit denselben Parametern die Prozesse

$\pi^+ + p \Rightarrow J^{++} \Rightarrow \pi^+ + p$ ,  $\pi^- + p \Rightarrow J^0 \Rightarrow \pi^- + p$ ,  $\gamma + p \Rightarrow J^+ \Rightarrow p + \pi^0$  beschreibt.

Die Methode von CGLN<sup>3</sup> basiert auf relativistischen Dispersionsrelationen für die zuerst genannten Amplituden, die unter sehr allgemeinen Voraussetzungen gültig sind<sup>6</sup>. Bei der Herleitung von Näherungslösungen werden nur die ersten beiden Terme einer Entwicklung nach  $1/M$  mitgenommen und nur  $s$ - und  $p$ -Wellen des Pions. Die Mehrfach-erzeugung wird vernachlässigt. Außerdem werden Erfahrungen mit der statischen Theorie benutzt, insbesondere das Überwiegen des 3-3-Beitrages.

Da CGLN ihre Untersuchung nur bis zur Berechnung der Amplituden geführt haben und ein detaillierter Vergleich mit den experimentellen Daten bisher nicht erschienen ist<sup>14</sup>, beginnen wir in § 2 mit der Berechnung der Wirkungsquerschnitte für die  $\pi^0$ -Erzeugung. Es folgen die Auswertung unter Benutzung der Phasenanalysen für die Streudaten und der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen.

In § 3 gehen wir kurz auf die Beziehung zur statischen Theorie von CHEW und LOW<sup>15</sup> ein, die von großer Bedeutung für die Entwicklung der Dispersionsmethode war. Um uns ein Urteil über die Brauchbarkeit einiger Resonanzmodelle<sup>11-13</sup> zu bilden, haben wir in den §§ 4—6 ihre Aussagen über die  $\pi^0$ -Erzeugung mit denen der Dispersionsmethode verglichen. Es ergaben sich wesentliche Unterschiede und damit zugleich Hinweise auf Verbesserungen. Modelle dieser Art sind auch jetzt noch von Interesse, weil sie geeignet sind, die wesentlichen Effekte hervorzuheben und anschaulich zu beschreiben. Auch lassen sie sich leichter auf kompliziertere Fragestellungen erweitern, für die genauere Rechnungen gegenwärtig noch nicht vorliegen, z. B. auf die Pionerzeugung durch Pion-Nukleon- oder Nukleon-Nukleon-Stoß („Isobar-Modell“).

<sup>11</sup> WATSON, K. M.<sup>1</sup>, GELL-MANN, M., u. K. M. WATSON<sup>10</sup>.

<sup>12</sup> ENOCH, J., R. G. SACHS u. K. C. WALI: Phys. Rev. **108**, 433 (1957).

<sup>13</sup> FELD, B. T.: Ann. of Phys. **4**, 189 (1958).

<sup>14</sup> Eine kurze Bemerkung findet sich bei McDONALD, W. S., V. Z. PETERSON u. D. R. CORSON: Phys. Rev. **107**, 577 (1957), Fußnote 17.

<sup>15</sup> CHEW, G. F., u. F. E. LOW: Phys. Rev. **101**, 1570, 1579 (1956).

## 2. Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts nach der Dispersionsmethode

Das Ergebnis für die Amplitude der  $\pi^0$ -Erzeugung steht in CGLN (22.1), (22.2), (22.5), (22.7), Tab. I. Es lautet:

$$\mathcal{F}^{(+)} + \mathcal{F}^{(0)} = i(\sigma \epsilon) G_1 + i(\sigma \epsilon) (\mathbf{q} \mathbf{k}) G_2 + i(\sigma \mathbf{k}) (\mathbf{q} \epsilon) G_3 + \left. \begin{aligned} &+ \mathbf{q} (\mathbf{k} \times \epsilon) G_4 + i(\sigma \mathbf{q}) (\mathbf{q} \epsilon) G_5 \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= -ef \frac{\omega}{M} \left( 1 + \frac{g'_p + g_n}{2} - M \mathcal{N}^{(+)} \right) + i \frac{2}{3} ef \cdot F'_s (\alpha_1 - \alpha_3) \\ G_2 &= -\frac{\mu_v}{f} h^{(+)} - i \frac{2}{3} ef \left( F'_Q - \frac{1}{3} F'_M \right) e^{i\alpha_{33}} \sin \alpha_{33} + \frac{2f\mu_s}{\omega} \\ G_3 &= \frac{\mu_v}{f} h^{(+)} - i \frac{2}{3} ef \left( F'_Q + \frac{1}{3} F'_M \right) e^{i\alpha_{33}} \sin \alpha_{33} - \frac{2f\mu_s}{\omega} \\ G_4 &= \frac{\mu_v}{f} h^{(+)} + i \frac{4}{9} ef F'_M e^{i\alpha_{33}} \sin \alpha_{33} \\ G_5 &= \frac{ef}{M\omega} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

$$\left. \begin{aligned} h^{(+)} &= \frac{1}{3} (h_{11} + 2h_{13} + 2h_{31} + 4h_{33}) \\ h^{(+)} &= \frac{1}{3} (h_{11} - h_{13} + 2h_{31} - 2h_{33}) \\ h_{11} &= e^{i\alpha_{11}} \frac{\sin \alpha_{11}}{q^3} \quad \text{usw.}, \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

$$\left. \begin{aligned} F'_s &= \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1-v^2}{2v} \ln \frac{1-v}{1+v} \right) \right] \left( 1 + \frac{\omega}{M} \right)^{-1}, v = \frac{q}{\omega_q} \\ F'_Q &= \frac{1}{\omega^2} \left[ 1 - \frac{3}{4v^2} \left( 1 + \frac{1-v^2}{2v} \ln \frac{1-v}{1+v} \right) \right] \left( 1 + \frac{\omega}{M} \right)^{-1} \\ F'_M &= \frac{3}{4q^2} \left[ 1 + \frac{1-v^2}{2v} \ln \frac{1-v}{1+v} \right] \left( 1 + \frac{\omega}{M} \right)^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (2.4) \star$$

Wir haben  $\hbar=c=m_{\pi^0}=1$  gesetzt.  $M=6,95$  ist die Masse des Nukleons,  $f$  die nichtrenormalisierte, renormierte  $\pi$ - $N$ -Kopplungskonstante.  $p$ -Streu-phasen sind mit  $\alpha_{11}, \alpha_{13}, \alpha_{31}, \alpha_{33}$ ,  $s$ -Phasen mit  $\alpha_1, \alpha_3$  bezeichnet.  $\mathbf{k}, \mathbf{q}$  sind Photon- bzw. Pionimpuls im Schwerpunktsystem,  $\omega_q = \sqrt{1+q^2}$ ;  $\omega+M$  ist die Gesamtenergie im Schwerpunktsystem.  $\sigma$  bezeichnet den Paulischen Spinoperator,  $\epsilon$  den Polarisationsvektor des Photons.  $E_\gamma$  und  $T_\pi$  werden stets im Laborsystem angegeben.  $\mu_v$  ist der Isektor-Anteil des gesamten magnetischen Moments des Nukleons und  $\mu_s$  der

\* Wir haben den zum Bornschen Term CGLN (15.1) gehörigen Korrekturfaktor  $(1+\omega/M)^{-1}$  auch bei  $F_S, F_M, F_Q$  angebracht und dies durch den Strich vermerkt.

## Isoskalar-Anteil

$$\mu_v = \frac{e}{4M} (g_p - g_n) = 1,446 \cdot 10^{-2}, \mu_s = \frac{e}{4M} (g_p + g_n) = 0,270 \cdot 10^{-2} \quad (2.5)$$

$g_p = 2,793$ ,  $g_n = -1,913$ . Die anomalen Anteile der Momente bezeichnen wir mit  $g'_p, \mu'_v, \mu'_s$ . Neben dem von CGLN in (14.1), (18.1) definierten  $N^{(+)}$  führen wir auch  $\mathcal{N}^{(+)} = N^{(+)} + 1/2M$  ein (s. u. § 6).

In der Umgebung der Resonanz kommen die bei weitem größten Beiträge von den in  $G_2, G_3, G_4$  enthaltenen Termen mit  $h_{33}$ . Sie gehören zur Photoerzeugung durch die magnetische Dipolwelle ( $M 1$ ), von der auch die Anteile der kleinen Phasen in  $h^{(+)}$  und  $h^{(++)}$  sowie die zu  $\mu_s$  proportionalen letzten Terme in  $G_2$  und  $G_3$  stammen. Als Erzeugung von  $\pi^0$  durch  $\gamma + p \rightarrow n + \pi^+ \Rightarrow p + \pi^0$  sind für Pionen im  $s$ -Zustand der letzte Term von  $G_1$  und im  $(3,3)$ -Zustand die zu  $F'_1$  und  $F'_M$  proportionalen Terme zu interpretieren.  $G_5$  ist eine Rückstoßkorrektur, die später ausführlich diskutiert wird. Schließlich gibt es in  $G_1$  noch kleine aber interessante Beiträge der  $E 1$ -Welle.

Der Wirkungsquerschnitt für Photoerzeugung von  $\pi^0$  ist nach CGLN (7.1) im Schwerpunktsystem gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{q}{k} |\langle f | \mathcal{F}^{(+)} + \mathcal{F}^{(0)} | i \rangle|^2. \quad (2.6)$$

Da Spin und Polarisation der einlaufenden Teilchen nicht bekannt sind und der Spin des auslaufenden Nukleons nicht gemessen wird, ist über die entsprechenden Quantenzahlen zu mitteln bzw. zu summieren. Wir führen durch

$$S_{fi}^{\pm} \equiv \langle f | \sqrt{\frac{q}{k}} (\mathcal{F}^{(+)} + \mathcal{F}^{(0)}) | i \rangle \quad (2.7)$$

neue Amplituden  $S_{fi}^{\pm}$  ein\*. Der untere Index bezeichnet die Projektion des Spins des ein- und auslaufenden Nukleons auf die durch  $\mathbf{k}$  gegebene  $z$ -Richtung. Der obere Index gibt die zirkulare Polarisation des Photons an und zwar soll zu  $S^{\pm}$  der Vektor  $\boldsymbol{\varepsilon} = (e_x \pm i e_y) / \sqrt{2}$  gehören.  $e_x, e_y$  sind Einheitsvektoren. Die Richtung des Pions im Schwerpunktsystem ist durch den Winkel  $\Theta$  mit der  $z$ -Achse und dem von der  $x$ -Achse gezählten Azimutwinkel  $\varphi$  festgelegt.

Es ist nun über alle acht Kombinationen von  $+, -, f = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, i = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  zu summieren<sup>16</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \sum |S_{fi}^{\pm}|^2. \quad (2.8)$$

\* Vgl. FELD<sup>13</sup>, Formel (44).

<sup>16</sup> Die Einführung der  $S_{fi}^{\pm}$  ist eine Vorbereitung zur Berechnung der Polarisierungseffekte. Wir werden darauf an anderer Stelle zurückkommen. Siehe auch FELD, B. T.: Nuovo Cim. **12**, 425 (1954).

Mit den obigen Formeln erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} S_{\pm\pm}^{\pm} &= \pm i \sqrt{\frac{q}{2k}} \left[ qk \sin \Theta (G_3 - G_4) + \frac{q^2}{2} \sin 2\Theta G_5 \right] e^{\pm i\varphi} \\ S_{\pm\mp}^{\pm} &= i \sqrt{\frac{q}{2k}} \left[ 2G_1 + 2qk \cos \Theta G_2 + q^2 \sin^2 \Theta G_5 \right] \\ S_{\mp\pm}^{\pm} &= i \sqrt{\frac{q}{2k}} q^2 \sin^2 \Theta G_5 e^{\pm 2i\varphi} \\ S_{\mp\mp}^{\pm} &= \mp i \sqrt{\frac{q}{2k}} \left[ qk \sin \Theta (G_3 + G_4) + \frac{q^2}{2} \sin 2\Theta G_5 \right] e^{\pm i\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Die Übereinstimmung je zweier Amplituden bis auf einige Vorzeichen folgt aus dem Verhalten bei Zeitumkehr. Aus der Formel für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \frac{q}{k} \left\{ \left| 2G_1 + 2qk G_2 \cos \Theta + q^2 G_5 \sin^2 \Theta \right|^2 + \right. \\ \left. + k^2 q^2 \sin^2 \Theta \left[ \left( G_3 + G_4 + \frac{q}{k} G_5 \cos \Theta \right)^2 + \left( G_3 - G_4 + \frac{q}{k} G_5 \cos \Theta \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + q^4 G_5^2 \sin^4 \Theta \right\} \quad (2.10)$$

geht deutlich hervor, welche Terme miteinander interferieren.

Wenn wir einige kleine Beiträge weglassen, die nicht größer sind als andere bereits in (2.1) vernachlässigte Terme, folgt aus (2.10):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A + B \cos \Theta + C \cos^2 \Theta \quad (2.11)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{q}{k} |G_1|^2 + \frac{1}{2} q^3 k (|G_3|^2 + |G_4|^2) \\ B &= 2q^2 \operatorname{Re}(G_1 G_2^*) + q^4 G_5 \operatorname{Re}(G_2 + G_3) \\ C &= \frac{1}{2} q^3 k (2|G_2|^2 - |G_3|^2 - |G_4|^2) \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

In der Umgebung der Resonanz spielen die zu  $|h_{33}|^2$  proportionalen Anteile die Hauptrolle

$$A^{33} = \frac{10}{9} \frac{\mu_0^2}{f^2} \frac{k}{q^3} \sin^2 \alpha_{33}; \quad C^{33} = -\frac{3}{5} A^{33}. \quad (2.13)$$

Wir diskutieren nun die Korrekturen zu  $A^{33}$ :

$$A = A^{33} + A^s + A^{(1)} + A^{(2)}. \quad (2.14)$$

Der von der s-Welle herrührende Beitrag ist durch

$$A^s = \frac{e^2 f^2}{M^2} \left( 1 + \frac{g_p' + g_n}{2} - M \mathcal{N}^{(+)} \right)^2 \frac{\omega^2}{k} q + \frac{4}{9} e^2 f^2 F_s'^2 (\alpha_1 - \alpha_3)^2 \frac{q}{k} \quad (2.15)$$

gegeben und in Fig. 1 als Funktion der Energie dargestellt. Da  $\mathcal{N}^{(+)}$  nicht näher bekannt ist, haben wir versuchsweise  $\mathcal{N}^{(+)}=0$  und  $N^{(+)}=\mathcal{N}^{(+)}-1/2M=0$  eingesetzt (vgl. § 6). Im Bereich der Resonanz ist  $A^s$  unbedeutend ( $\lesssim 5\%$  von  $A^{33}$ ). Es macht sich aber bei kleineren und größeren Energien stärker bemerkbar (für  $\mathcal{N}^{(+)}=0$  ist  $A^s/A^{33}=1$  bei 155 MeV und gleich 0,3 bei 185 und 460 MeV). An der Schwelle hat nur der erste Term in (2.15) die für  $s$ -Wellen übliche lineare  $q$ -Abhängigkeit, der zweite geht wie die  $p$ -Wellenbeiträge mit  $q^3$ . Die Ungenauigkeit stammt von den  $s$ -Streuphasen.

Auch die von den kleinen  $p$ -Phasen in  $|h^{(+)}|^2$  und  $|h^{(++)}|^2$  abhängigen Anteile

$$A^{(1)} = A^{33} \left\{ \frac{1}{5} \operatorname{ctg} \alpha_{33} (\alpha_{11} + 5\alpha_{13} + 2\alpha_{31}) + \left( \alpha_{13}^2 + \frac{1}{5} \alpha_{11}^2 + \frac{2}{5} \alpha_{31}^2 \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{20 \sin^2 \alpha_{33}} (2\alpha_{11}^2 + 5\alpha_{13}^2 + 8\alpha_{31}^2 + 2\alpha_{11}\alpha_{13} + 8\alpha_{11}\alpha_{31} + 4\alpha_{13}\alpha_{31}) \right\} \quad (2.16)$$

sind im Bereich der Resonanz weniger wichtig als bei kleineren und größeren Energien. Zum Teil liegt das an dem von der Interferenz mit  $h_{33}$  stammenden Gang mit  $\sin 2\alpha_{33}$ , aber die andern Summanden machen sich auch bemerkbar. Die Ungenauigkeit der kleinen  $p$ -Phasen verhindert eine gute Voraussage, man muß jedenfalls damit rechnen, daß  $A^{(1)}$  unterhalb von  $E_\gamma=220$  MeV Korrekturen von etwa 25 % bringt.

$$A^{(2)} = -2kq^3 \frac{\mu_s \mu_v}{\omega} \operatorname{Re} h^{(+)} \quad (2.17)$$

Sein Beitrag ist positiv, er beträgt an der Schwelle 10% von  $A^{33}$  und wird bei höheren Energien bald unbedeutend.

Die zu  $F'_M$  und  $F'_O$  proportionale Amplitude ( $\pi^+$ -Erzeugung im 3-3-Zustand und Ladungsaustausch) interferiert nicht mit  $h_{33}$ , weil sie nach Abspaltung von  $\exp(i\alpha_{33})$  rein imaginär ist, der Anteil von  $h_{33}$  aber reell.

Die weiteren Beiträge zu  $A$  haben stellenweise die Größe einiger % von  $A^{33}$ , heben sich aber gegenseitig weitgehend weg und können daher insgesamt vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten  $f^2$  durch Anpassung von  $A$  an die Meßwerte von  $\sigma(90^\circ)$  eignet sich der Energiebereich von 260 bis 370 MeV besonders gut, weil nach Fig. 1 der Einfluß der nur ungenau bekannten Terme  $A^s$ ,  $A^{(1)}$  dort am kleinsten ist. In Fig. 2 ist das Ergebnis zusammengestellt.

Bei der Berechnung von  $f^2$  muß man darauf achten, wie die  $\gamma$ -Intensität bestimmt worden ist. Wir verwenden stets die Caltech-Eichung, haben also die in Illinois und am MIT gemessenen Wirkungsquerschnitte

um 7% herabgesetzt (s. Anhang 3). Die bei der  $\pi^+$ -Erzeugung gefundene Kopplungsstärke<sup>17,18</sup> muß aus dem gleichen Grunde um 7% erhöht werden, bevor man sie mit unserm Wert vergleicht. Dem aus Fig. 2 entnommenen Mittelwert  $f^2=0,082$  (mit  $N^{(+)}=0$ ) stehen dann  $f^2=0,077$  und  $0,078$  gegenüber. LEISS und PENNER<sup>19</sup> haben die benutzte Eichung

nicht näher angegeben. Auch die Übereinstimmung mit dem  $f^2$ -Wert aus der  $\pi$ -N-Streuung ist gut<sup>20</sup>.

Wenn  $N^{(+)}=0$  an Stelle von  $N^{(+)}=0$  benutzt wird, ist unser Mittelwert  $0,084$ , ohne die Kor-

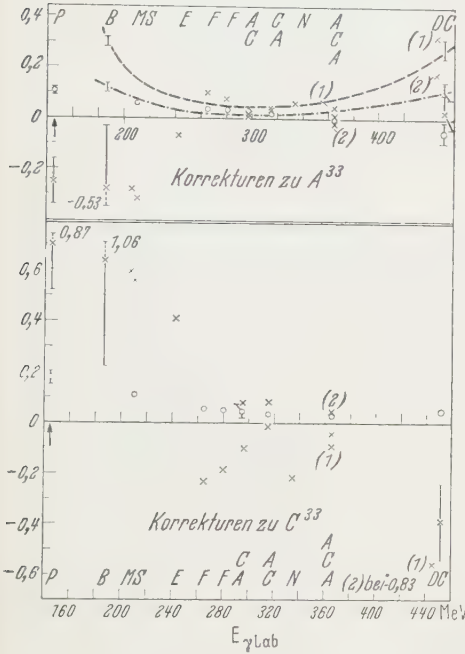


Fig. 1

Fig. 1. Die Korrekturen zu  $A^{33}$  und  $C^{33}$  als Funktion der Energie. — —  $A^3/A^{33}$  mit  $N^{(+)}=0$ , — —  $A^3/A^{33}$  mit  $N^{(+)}=0$ , bei zwei Energien wurden die Fehler eingezeichnet.  $\times A^{(1)}/A^{33}$ ,  $C^{(1)}/C^{33}$ ,  $\circ A^{(2)}/A^{33}$ ,  $C^{(2)}/C^{33}$ . (1) und (2) neben  $\times$  beziehen sich auf verschiedene Lösungen der Phasenanalyse. Die Buchstaben geben die Autoren der Phasenanalysen an (Anhang 1).  $\uparrow$  zeigt die Schwelle für Photoerzeugung von  $\pi^0$ .

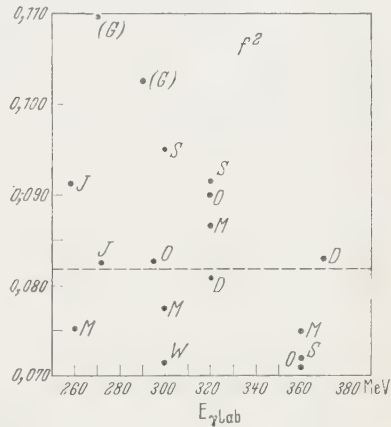


Fig. 2

Fig. 2. Bestimmung von  $f^2$ .  $f^2$  wurde durch Anpassung von A (2.14) mit  $N^{(+)}=0$  an  $\sigma(90^\circ)$  (ohne die eingeklammerten Punkte) bestimmt. Der Mittelwert ist  $f^2=0,082$ , die Unsicherheit der einzelnen Punkte 5–10%. Vgl. Anhang 2 für die Abkürzungen

rekturen zu  $A^{33}$  wäre er  $0,078$ . Die Summation über Energiebereiche bei den Messungen in der Umgebung des Maximums gibt systematisch kleinere Wirkungsquerschnitte und damit zu große  $f^2$ .

<sup>17</sup> URETZKY, J. L., R. W. KENNEY, E. A. KNAPP u. V. PEREZ-MENDEZ: Phys. Rev. Lett. **1**, 12 (1958) fanden  $f^2=0,072$ .

<sup>18</sup> CINI, M., R. GATTO, E. L. GOLDWASSER u. N. RUDERMANN: Nuovo Cim. **10**, 243 (1958)  $f^2=0,073$ .

<sup>19</sup> LEISS, J. E., u. S. PENNER: Bull. Amer. Phys. Soc. **4**, 273 (1959)  $f^2=0,080 \pm 0,007$ .

<sup>20</sup> SCHNITZER, H. J., u. G. SALZMANN: Phys. Rev. **113**, 1153 (1959) erhielten aus den Dispersionsrelationen für Vorwärtsstreuung  $f^2=0,08 \pm 0,01$ .

Das Ergebnis hängt auch etwas davon ab, wie man die Massendifferenz zwischen  $\pi^0$  und  $\pi^+$  berücksichtigt. Da eine Theorie der ladungsabhängigen Effekte noch nicht vorliegt, haben wir folgende Wahl getroffen: wir rechnen stets mit der  $\pi^0$ -Masse und verwenden die

als Ergebnis der Phasenanalysen angegebenen  $\alpha(E)$  bei der  $\pi^0$ -Laborenergie  $E^{21}$ .

Wir gehen jetzt von dem aus der  $\pi$ - $N$ -Streuung entnommenen  $f^2 = 0,080$  aus und berechnen  $A$  nach (2.14), wobei die im Anhang 1 zusammengestellten Streudaten Verwendung finden. Die ohne jede Anpassung freier Parameter folgende Voraussage ist in Fig. 3 als Funktion der Energie aufgetragen. Der Vergleich mit den experimentellen Daten der Photoerzeugung (Anhang 2) zeigt, daß bis hinauf zu  $E_\gamma = 450$  MeV systematische Abweichungen nicht zu erkennen sind. Das ist bemerkenswert, denn CGLN hatten an der linken Flanke der Resonanz mit Fehlern von 5–10% gerechnet und nicht erwartet, daß ihre Formeln bis weit über

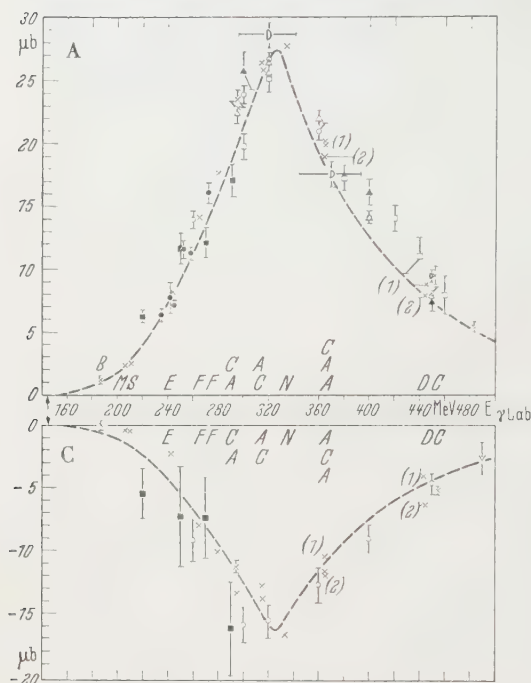


Fig. 3. Voraussage für  $A$  und  $C$  und Vergleich mit dem Experiment.  $\times$  Voraussage nach (2.12) mit  $f^2 = 0,080$  und  $\mathcal{N}^{(+)} = 0$ . — — — Resonanzanteil der Voraussage mit interpolierten  $\alpha_{33}$ -Werten. Die Buchstaben geben die Phasenanalysen an (Anhang 1). Meßwerte:  $\blacksquare$   $G$ ,  $\circ$   $O$ ,  $\diamond$   $M$ ,  $\square$   $S$ ,  $\blacktriangle$   $W$ ,  $\bullet$   $J$ ,  $\nabla$   $V$ ,  $\square$   $D$  (s. Anhang 2). Bei  $G$  und  $J$  wurden 7% abgezogen (s. Anhang 3)

das Maximum hinaus eine gute Näherung darstellen. Selbst bei  $E_\gamma = 540$  MeV stimmt  $A^{33}$  noch innerhalb der Fehlergrenzen mit  $\sigma(90^\circ)$  überein. Natürlich besteht die Möglichkeit, daß größere Korrekturen vorhanden sind, sich aber gegenseitig kompensieren und erst bei anderen Meßgrößen sichtbar werden.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 3 zeigt den Resonanzanteil  $A^{33}$  mit interpolierten Werten für  $\alpha_{33}$ . Die Tatsache, daß  $A^{33}$  in einem weiten

<sup>21</sup> Vor der Resonanz ergibt sich vielleicht eine Verbesserung, wenn man bei  $\alpha_{33}$  die nach R. A. SORENSON, Phys. Rev. **112**, 1813 (1958), berechneten  $\pi^0$ - $p$ -Streudaten zugrunde legt.

Bereich dominiert und den Verlauf näherungsweise beschreibt, ist für die Auswertung der Dispersionsrelationen nach CGLN wesentlich. Sie zeigt auch, daß es möglich sein muß, das  $N\pi\gamma$ -System in diesem Energiebereich durch ein einfaches Resonanzmodell zu approximieren. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Auch bei  $C$  stammt in der Umgebung der Resonanz der Hauptbeitrag von  $C^{33}$ , aber die Korrekturen

$$C^{(1)} = C^{33} \left\{ \operatorname{ctg} \alpha_{33} (\alpha_{11} + \alpha_{13} + 2\alpha_{31}) + (\alpha_{11}^2 + \alpha_{13}^2 + 2\alpha_{31}^2) + \frac{1}{4 \sin^2 \alpha_{33}} (\alpha_{13}^2 + 2\alpha_{11} \alpha_{13} + 4\alpha_{13} \alpha_{31}) \right\} \quad (2.18)$$

$$C^{(2)} = A^{(2)} \quad (2.19)$$

sind diesmal größer (Fig. 1).  $C$  ist daher gut für die Prüfung des Einflusses der kleinen  $p$ -Phasen geeignet, zumal die von der  $s$ -Welle stammende Unsicherheit hier nicht auftritt. Wie Fig. 3 zeigt, ist die Übereinstimmung von 320 MeV an gut. An der linken Flanke der Resonanz hat man den Eindruck, daß die experimentellen  $C$ -Werte dem Betrage nach etwas größer als die Voraussagen sind. Leider gibt es viel weniger Daten als für  $A$ , weil die Messungen für kleine und für große Winkel schwieriger sind als bei  $90^\circ$ .

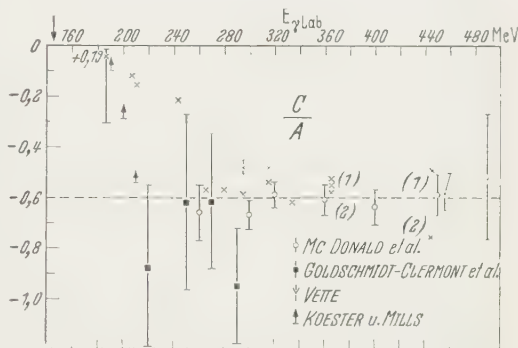


Fig. 4. Voraussage für  $C/A$  und Vergleich mit dem Experiment.  
 $\times$  Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ . ---  $C^{33}/A^{33}$

Besonderes Interesse verdient die Voraussage für  $C/A$ . Es hängt nicht mehr empfindlich von  $f^2$  ab und auch Fehler in den Absolutwerten von  $C$  und  $A$  heben sich heraus, so daß Messungen an verschiedenen Beschleunigern besser vergleichbar sind. Die Hauptbeiträge geben einfach eine Konstante  $C^{33}/A^{33} = -0.6$ . Diese Winkelverteilung entspricht der Photoerzeugung über die  $(M\ 1, \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ -Amplitude, d.h. der Anregung des Isobars durch die am magnetischen Moment des Protons angreifende  $M\ 1$ -Welle. Ältere Messungen hatten  $C/A = -0.82$  ergeben und schienen darauf hinzuweisen, daß neben der  $M\ 1$ -Anregung des Isobars auch eine  $E\ 2$ -Anregung wichtig ist<sup>22</sup>. Als die Untersuchungen auf kleinere Winkel ausgedehnt wurden (McDONALD et al.) stellte sich aber heraus, daß die alten  $C$ -Werte zu groß waren und  $C/A$  etwa gleich  $-0.6$  ist. Wie Fig. 4 zeigt, treten oberhalb von 320 MeV systematische

<sup>22</sup> WATSON, K. M., J. C. KECK, A. V. TOLLESTRUP, R. L. WALKER, l. c. <sup>9</sup>.

Abweichungen nicht auf, aber bei 260 und 300 MeV liegen die Meßpunkte wieder zu tief. Der Bereich von 260 MeV bis zur Schwelle ist besonders interessant, weil nach der Voraussage der Resonanzbeitrag nicht mehr dominiert. Zunächst setzt sich der Einfluß der kleinen  $p$ -Phasen durch und führt zu einem Anstieg und schließlich muß die Kurve an der Schwelle bei Null münden, weil  $A^s$  langsamer verschwindet

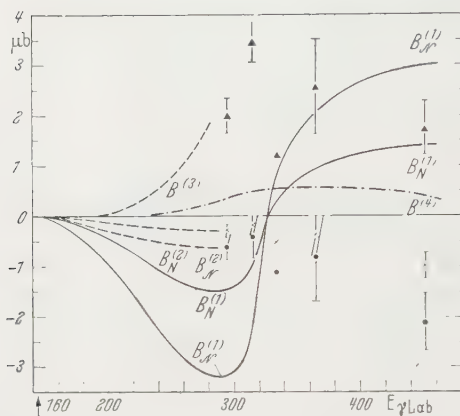


Fig. 5. Die Beiträge zum Asymmetrieterm  $B$  (2.24).

---  $\frac{1}{2} B_N^{(2)} (N^{(+)}=0)$ ; ---  $\bullet B_N^{(2)} (\mathcal{N}^{(+)}=0)$ ;  
---  $\uparrow B^{(3)}$ ; ---  $B^{(4)}$

als  $C$ . Die einzigen Messungen in diesem Gebiet stammen von KOESTER und MILLS. Die aus den Mittelwerten ihrer Wirkungsquerschnitte und  $A+B+C>0$  folgenden Schranken für  $C/A$  sind in Fig. 4 eingezeichnet. Wir werden weiter unten auf diese Messungen noch zurückkommen\*.

Während der Einfluß der kleinen  $p$ -Phasen im wesentlichen schon im Rahmen der statischen Theorie berechenbar ist, enthält der Asymmetriekoeffizient  $B$  nur Rückstoßeffekte und relativistische

Terme, er verschwindet in der statischen Näherung. An der Schwelle ist vor allem der mit  $q^2$  wachsende Interferenzterm des Realteils von  $G_1$  mit der großen  $p$ -Amplitude wichtig (Fig. 5)

$$B^{(1)} = -\frac{2}{3} e \mu_v \frac{\omega}{M} \left( 1 + \frac{g_p' + g_n}{2} - M \mathcal{N}^{(+)} \right) \frac{\sin 2\alpha_{33}}{q}. \quad (2.20)$$

Der kleine Summand  $(g_p' + g_n)/2 = -0,06$  wird nur wegen des Vergleichs zu CGLN beibehalten. Einen nicht ganz vernachlässigbaren Zusatz bringen die kleinen Phasen in  $h^{(+)}$

$$B^{(2)} = -\frac{2}{3} e \mu_v \frac{\omega}{M} \left( 1 + \frac{g_p' + g_n}{2} - M \mathcal{N}^{(+)} \right) \frac{\alpha_{13} - 2\alpha_{31} - \alpha_{11}}{q}. \quad (2.24)$$

Bald macht sich aber auch der mit  $q^6$  ansteigende Interferenzterm des Imaginärteils von  $G_1$  mit der großen  $p$ -Amplitude bemerkbar:

$$B^{(3)} = \frac{8}{9} e \mu_v F_s' \sin^2 \alpha_{33} \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{q}. \quad (2.22)$$

\* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.

Die Interferenz des zu  $G_5$  proportionalen Teils der Rückstoßeffekte mit der großen  $p$ -Amplitude hebt sich bei der Summation über die Polarisationen heraus und es bleibt nur die Interferenz mit der Quadropolamplitude

$$B^{(4)} = \frac{4}{3} c^2 f^2 F_Q' \frac{q^4}{M \omega} \sin^2 \alpha_{33}. \quad (2.23)$$

Da  $\mathcal{N}^{(+)}$  nicht bekannt ist, haben wir in Fig. 5 und 6 zwei Annahmen gemacht, um den Einfluß dieser Größe zu zeigen.  $B_N$  wurde mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$  berechnet und  $B_{\mathcal{N}}$  mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ .

Wie  $B^{(1)}$  wird auch

$$B = B^{(1)} + \left. \begin{aligned} &+ B^{(2)} + B^{(3)} + B^{(4)} \end{aligned} \right\} \quad (2.24)$$

zuerst negativ, geht kurz vor der Resonanz durch Null und bleibt dann positiv. Es hängt ziemlich empfindlich von  $\mathcal{N}^{(+)}$  und von den s-Streuphasen ab. Fig. 6 zeigt, daß die Voraussagen die Größenordnung und auch den ungefähren Verlauf von  $B$  richtig wiedergeben. Die Werte von McDONALD et al. stimmen von 320 MeV an im wesentlichen mit der Theorie überein, während die ersten beiden Punkte wie schon bei  $C$  Abweichungen zeigen. Bei höheren Energien scheint  $\mathcal{N}^{(+)}=0$  besser zu passen, während vor der Resonanz die Messungen von GOLDSCHMIDT-CLERMONT et al. für  $\mathcal{N}^{(+)}=0$  sprechen\*.

Die Messungen von KOESTER und MILLS<sup>23</sup> führen

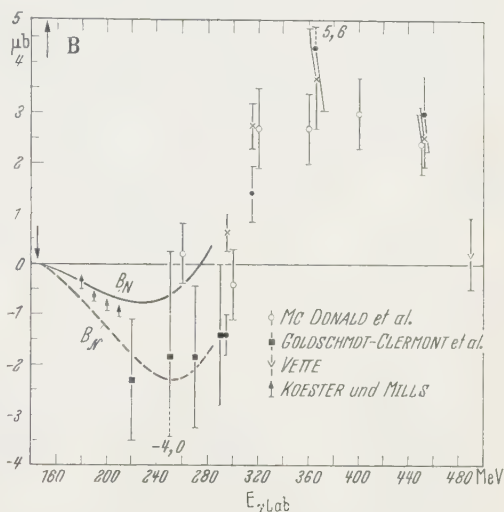


Fig. 6. Voraussage für  $B$  und Vergleich mit dem Experiment. —  $\times$  Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ ; ---  $\bullet$  Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$

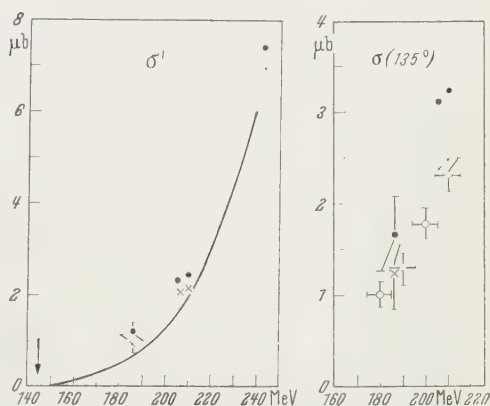


Fig. 7 a u. b. Voraussagen für die Messungen von KOESTER und MILLS. — Meßwerte für  $\sigma'$ ,  $\circ$  Meßwerte für  $\sigma(135^\circ)$ ,  $\bullet$  Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ ,  $\times$  Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$

\* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.

<sup>23</sup> KOESTER, L. J., u. F. E. MILLS: Phys. Rev. **105**, 1900 (1957).

nicht auf  $A, B, C$  sondern auf die beiden Kombinationen

$$\left. \begin{aligned} \sigma' &= A + hB + gC \\ \sigma(135^\circ) &= A - 0,707B + 0,5C. \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

$g$  und  $h$  sind bekannte Funktionen der Energie. Nach Fig. 7a und b besteht kein Widerspruch zu der Voraussage. Allerdings wird der Vergleich stark durch die ungenaue Kenntnis der kleinen Streuphasen behindert.  $N^{(+)}=0$  paßt besser als  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ . Wenn man die Bedingung  $A + B + C > 0$  hinzunimmt, folgen Schranken für  $C/A$  und für  $B$ , die in Fig. 4 und Fig. 6 eingezeichnet sind.

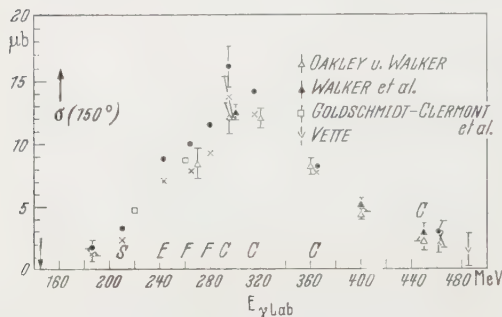


Fig. 8. Voraussage für  $\sigma(150^\circ)$  und Vergleich mit dem Experiment. ● Voraussage mit  $\mathcal{N}^{(+)}=0$ ,  $\times$  Voraussage mit  $N^{(+)}=0$

Da bei der  $\pi^+$ -Erzeugung neuerdings Abweichungen von der Voraussage bei großen Winkeln diskutiert worden sind, prüfen wir noch die Voraussage für die  $\pi^0$ -Erzeugung bei  $150^\circ$  (Fig. 8). Es gibt leider nur wenige Messungen. Das Ergebnis hängt merklich von der Annahme über  $N^{(+)}$  ab. Größere Abweichungen sind nicht zu erkennen.

### 3. Vergleich mit der statischen Theorie von CHEW und LOW

Zunächst wollen wir die statische Theorie als „Resonanzmodell“ betrachten. Mit der effective-range-Näherung und den in letzter Zeit diskutierten Verbesserungen kommt die Resonanzkurve  $\sigma(\pi^+p)$  viel zu breit heraus. Dieser Mangel wird wahrscheinlich schon durch die Vereinfachungen bei der Aufstellung des Hamilton-Operators verursacht, u. a. dürfte der Rückstoß an der rechten Flanke der Resonanz merkliche Effekte liefern. Die aus diesen theoretischen Streudaten berechneten Voraussagen für die Photoerzeugung sind ebenfalls schlecht<sup>24</sup>.

Andererseits ist die Theorie der Photoerzeugung von CHEW und Low aber auch zugleich die statische Näherung der hier behandelten

<sup>24</sup> Es wird gelegentlich angenommen, daß die effective-range-Näherung aus den Dispersionsrelationen für die  $\pi$ - $N$ -Streuung hergeleitet werden kann. Diese Aussage muß wahrscheinlich in folgender Weise präzisiert werden. Ein Verlauf  $\alpha_{33}(E)$  der zunächst einer an die relativ ungenauen experimentellen Werte angepaßten effective-range-Näherung folgt (bis höchstens 150 MeV) und dann den experimentellen Werten, ist vereinbar mit der Dispersionsrelation für  $\alpha_{33}$  [CGLN, Phys. Rev. **106**, 1337 (1957)]. Die Interpolation mit einer Breit-Wigner-Formel führt auf Widersprüche [TSUCHIDA u. KANAZAWA: Progr. Theor. Phys. **20**, 395 (1958)]. (DIETZ u. HÖHLER, Z. Physik im Druck). Eine Benutzung der effective-range-Näherung an der Resonanz oder gar bei höheren Energien ist weder theoretisch noch experimentell begründet.

Dispersionsmethode und die Voraussagen sind bis auf die im folgenden aufgezählten Terme gut, wenn die *gemessenen* Streuphasen eingesetzt werden.

Nach CHEW und LOW wird das Matricelement für Photoerzeugung in drei Anteile zerlegt\*

$$\mathcal{H}_k(q) = \mathcal{H}_k^v(q) + \mathcal{H}_k^s(q) + \mathcal{H}_k^\pi(q). \quad (3.1)$$

$\mathcal{H}^v$  überwiegt bei weitem und entspricht im wesentlichen den ersten Termen in  $G_2, G_3, G_4$  (2.2).  $\mathcal{H}^s$  ist eine kleine Korrektur und erscheint bei uns in den letzten Termen von  $G_2$  und  $G_3$ .  $\mathcal{H}^\pi$  spielt zwar bei der  $\pi^+$ -Erzeugung eine wichtige Rolle, liefert hier aber nur die kleinen Terme mit  $F'_M$  und  $F'_Q$ , welche zu den  $p$ -Wellen der Reaktion

$$\gamma + p \rightarrow n + \pi^+ \Rightarrow p + \pi^0$$

gehören.

Die relativistische Theorie bringt folgende Änderungen und Ergänzungen:

a) In  $\mathcal{H}^v$  und  $\mathcal{H}^s$  sind die Abschneidefunktion und die Formfaktoren der magnetischen Momente  $F(k^2), G(k^2)$  durch 1 zu ersetzen. Es ist nicht bekannt, ob der durchaus plausible zu den Formfaktoren der magnetischen Momente gehörige Effekt in der relativistischen Theorie nicht vorhanden ist oder ob er sich in anderer Gestalt doch wiederfinden läßt\*\*.

b) es gilt nicht mehr  $h_{13} \equiv h_{31}$ <sup>25</sup>.

c) Photoerzeugung von  $\pi^0$  durch die  $E$  1-Welle ( $G_1$  in (2.2)). Neben dem naheliegenden Beitrag von  $\gamma + p \rightarrow n + \pi^+ \Rightarrow p + \pi^0$  erscheint ein neuartiger Term, der dem magnetischen Moment proportional ist. Auch das nicht näher bekannte  $\mathcal{N}^{(+)}$  gehört hierher.

d) Rückstoßkorrekturen. Unter anderem erhält der Beitrag von  $\mathcal{H}^v$  nicht den „Phasenraumfaktor“  $(1 + \omega/M)^{-1}$ , wohl aber der von  $\mathcal{H}^\pi$ .

#### 4. Das Resonanzmodell von BRUECKNER und WATSON<sup>26</sup>

Die drei Parameter einer Breit-Wigner-Formel<sup>27, 28</sup>

$$\operatorname{tg} \alpha_{33} = \frac{\Gamma}{2(\omega_0 - \omega_q)}; \quad \Gamma = \frac{2(qa)^3}{1 + (qa)^2} \gamma_\lambda^2 \quad (4.1)$$

\* Wir benutzen die Bezeichnungen dieser Autoren<sup>15</sup>.

\*\* Die von der  $e^-p$ -Streuung her bekannten Formfaktoren für das magnetische Moment des Nukleons hängen vom Quadrat des Vierervektors  $k$  ab, spielen also bei der Photoerzeugung keine Rolle sondern nur bei den virtuellen Photonen der Elektropionerzeugung ( $e^- + p \rightarrow e^- + N + \pi$ ).

<sup>25</sup> Vgl. hierzu CHIU, H. Y., u. E. L. LOMON: Ann. of Phys. **6**, 50 (1959) und H. Y. CHIU: Phys. Rev. **111**, 1170 (1958).

<sup>26</sup> GELL-MANN, M., u. K. M. WATSON<sup>10</sup>.

<sup>27</sup> FESHBACH, H., D. C. PEASLEE u. V. F. WEISSKOPF: Phys. Rev. **71**, 145 (1947).

<sup>28</sup> TEICHMANN, T., u. E. P. WIGNER: Phys. Rev. **87**, 123 (1952).

werden aus den Daten der  $\pi$ - $N$ -Streuung bestimmt und in die Formel für die Photoreaktion  $\gamma + p \rightarrow p + \pi^0$  eingesetzt

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{2\pi}{k^2} \frac{\Gamma_\gamma \Gamma}{(\omega_q - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}; \quad \Gamma_\gamma = \frac{k^2}{1 + (ak)^2} f_\gamma. \quad (4.2)$$

Wenn man (ohne zwingenden Grund) für  $a$  in  $\Gamma_\gamma$  denselben Wert wie in  $\Gamma$  verwendet, bleibt nur ein freier Parameter  $f_\gamma$ , der mit dem Wert 0,1 MeV zu einer Anpassung innerhalb der Fehlergrenzen der seinerzeit bekannten Messungen führte\*.

Die Methode wurde von SACHS<sup>29</sup> kritisiert, weil die übliche Herleitung der Breit-Wigner-Formel nicht mit einem Kanalradius verträglich ist, der unterhalb der für die Lokalisierbarkeit maßgebenden Compton-Wellenlänge des Pions liegt. Es stellte sich auch heraus, daß die experimentellen Werte für  $\alpha_{33}$  in dem interessierenden Bereich nicht mit hinreichender Genauigkeit durch eine dreiparametrische Formel (4.1) beschrieben werden können.

Nun ist aber die Verwendung der Breit-Wigner-Formel in diesem Modell nicht der wesentliche Punkt sondern nur eine unter vielen Möglichkeiten zur Beschreibung der Resonanz. Entscheidend ist die Annahme, daß Streuung und Photoreaktion in folgendem Sinne zusammengehören. Es soll eine Resonanz vorliegen, d.h. beide Prozesse sollen über einen angeregten Zustand des Nukleons (Isobar  $J$ ) verlaufen. Die Eigenschaften der Resonanz werden aus der Streuung entnommen ( $\pi^+ + p \Rightarrow J^{++} \Rightarrow \pi^+ + p$ ) und können wegen der Ladungsunabhängigkeit auf die Photoreaktion übertragen werden ( $\gamma + p \Rightarrow J^+ \Rightarrow p + \pi^0$ ). Außerdem ist noch eine Annahme über die Photoanregung des Protons zum Isobar nötig, die in (4.2) durch die Wahl von  $\Gamma_\gamma$  gemacht worden ist.

Von einem verbesserten Brueckner-Watsonschen Modell ist zu verlangen, daß die Wirkungsquerschnitte für  $\pi$ - $N$ -Streuung und Photoerzeugung von  $\pi^0$  im wesentlichen mit den Resonanzbeiträgen der Dispersionsmethode übereinstimmen, also unter anderem mit (2.13). Ferner muß es möglich sein, in guter Näherung für  $\alpha_{33}(E)$  den experimentell bestimmten Verlauf einzusetzen.

Das in letzter Zeit mehrfach diskutierte Lee-Modell mit instabilem  $V$ -Teilchen<sup>30</sup> ist vielleicht ein geeigneter Ausgangspunkt.  $V$  entspricht dem Isobar,  $N$  dem physikalischen Nukleon,  $\Theta$  dem Pion. Die

\* Eine neue Bestimmung der Parameter durch ANDERSON ergab für die Resonanzenergie  $\omega_0 = 1,94$ , den Kanalradius  $a = 0,88$  und für die reduzierte Breite  $\gamma_2^2 = 0,35$ . Proc. Rochester Conf. 1956, 1-20.

<sup>29</sup> SACHS, R. G.: Phys. Rev. **102**, 867 (1956).

<sup>30</sup> GLASER, V., u. G. KÄLLÉN: Nuclear Phys. **2**, 706 (1956/57). U. HABER-SCHAIM u. W. THIRRING haben das Lee-Modell in anderer Weise benutzt [Nuovo Cim. **2**, 100 (1955)].

Erweiterung auf die Photoreaktion  $(\Theta_1 + N \leftrightarrow V \leftrightarrow \Theta_2 + N)$  bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten<sup>31</sup>. Zur Anpassung an  $\alpha_{33}(E)$  könnte die Abschneidefunktion dienen.

### 5. Die Theorie von ENOCH, SACHS und WALI

SACHS hat ein Resonanzmodell des Pion-Nukleon-Systems entwickelt, bei dem das Nukleon nur Ladungs- und Spinfreiheitsgrade hat, spezielle Annahmen über die Wechselwirkung aber zunächst nicht gemacht werden<sup>32</sup>. Der Hamilton-Operator wird so zerlegt, daß ein Teil diskrete Eigenwerte mit lokalisierten Eigenzuständen besitzt, die dem physikalischen Nukleon, dem Isobar und den höheren angeregten Zuständen entsprechen. Der Rest beschreibt modifizierte freie Pionen und die unter anderem zum Zerfall der angeregten Zustände führende Wechselwirkung. Die experimentellen Ergebnisse der Pion-Nukleon-Streuung lassen erwarten, daß in dem hier interessierenden Energiebereich die Beschränkung auf den ersten angeregten Zustand eine gute Näherung ist. Ein wesentlicher Zug der Theorie liegt darin, daß bereits die „freien“ Pionen eine Streuphase  $\eta_l$  haben. Die Resonanz wird durch eine Phase  $\delta_{33}$  charakterisiert und für das aus der Phasenanalyse der Streuexperimente folgende  $\alpha_{33}$  gilt

$$\alpha_{33} = \delta_{33} + \eta_1. \quad (5.1)$$

Die Theorie der Photoerzeugung von ENOCH, SACHS und WALI<sup>12</sup> (als ESW zitiert) knüpft an das soeben geschilderte Resonanzmodell an. Die Voraussage für den Wirkungsquerschnitt der  $\pi^0$ -Erzeugung bei  $90^\circ$

$$\sigma(90^\circ) = 80\pi e^2 \mathcal{M}^2 \frac{\omega_q}{\left(1 + \frac{k}{M}\right)\left(1 + \frac{\omega_q}{M}\right)} \frac{k}{q^3} \sin^2 \delta_{33} \quad (5.2)$$

enthält noch einen reellen Parameter  $\mathcal{M}$ , der durch Anpassung bestimmt werden muß. Da es sich um ein statisches Modell handelt, haben ESW eine kinematische Rückstoßkorrektur angefügt, die der Abänderung des Phasenraumvolumens durch den endlichen Wert von  $M$  entspricht.  $k, q, \omega_q$  sind wie in § 2 definiert.

Zunächst wurde versuchsweise  $\alpha_{33} \equiv \delta_{33}$  gesetzt und  $\mathcal{M}$  durch Anpassung an der linken Flanke bestimmt. An der rechten Flanke zeigte sich eine erhebliche Diskrepanz (ESW, Fig. 3). Sie wurde von ESW als Hinweis auf  $\alpha_{33} \neq \delta_{33}$  aufgefaßt und zur Bestimmung von  $\eta_1$  benutzt.

<sup>31</sup> Bei seinen Untersuchungen über den Teilchenzerfall hat LÉVY auch ein „doppeltes Lee-Modell“ dieses Typs behandelt [Nouvo Cim. **13**, 115 (1959)].

<sup>32</sup> SACHS, R. G.: Phys. Rev. **95**, 1065 (1954).

Mit einer Formel des Breit-Wigner-Typs für  $\delta_{33}$

$$\operatorname{tg} \delta_{33} = \pi \frac{q^3}{\omega_q} \left[ \frac{g^2}{E_{33} - \omega_q} + Q \right] \quad (5.3)$$

und

$$\operatorname{tg} \eta_1 = -\pi Q \frac{q^3}{\omega_q} \quad (5.4)$$

konnten die vier Parameter so angepaßt werden, daß Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen bestand. Die Korrektur  $\eta_1$  erscheint hier als Berücksichtigung der Einflüsse höherer Resonanzen im Bereich der ersten Resonanz.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit unserer Diskussion in § 2 führt zu folgenden Bemerkungen:

a) Der die Energieabhängigkeit wesentlich bestimmende Phasenraumfaktor  $(1+k/M)^{-1}(1+\omega_q/M)^{-1}$  tritt nach CGLN *nicht* auf.

b) ESW finden gegenüber WATSON<sup>1</sup> als zusätzliche Energieabhängigkeit von  $A$  einen Faktor  $\omega_q$  ( $\approx k$  bis auf Rückstoßkorrekturen), der beim Vergleich mit dem Experiment eine Rolle spielt. Nach CGLN ist auch dieser Faktor nicht vorhanden.

c) Die in Fig. 3 bei ESW auftretende Diskrepanz hängt mit der Art der Anpassung zusammen. Aus den in § 2 angegebenen Gründen ist es am besten, im Bereich des Maximums anzupassen.

Die gute Übereinstimmung in Fig. 3 zeigt, daß kein Anlaß besteht,  $\alpha_{33} \equiv \delta_{33}$  anzunehmen.  $\eta_1 = 0$  ist insofern plausibel, als die nächste Resonanz, die einen Beitrag geben könnte, von der ersten weit entfernt ist. Der Wirkungsquerschnitt der  $\pi^+p$ -Streuung hat erst bei 1,4 GeV wieder ein Maximum.

In Fig. 3 haben wir mit den gestrichelten Kurven die Näherung eingezeichnet, die von Resonanzmodellen erreicht werden kann. Die Methode von SACHS ist insofern von großem Interesse, als sie vielleicht die Möglichkeit bietet, mit dieser Güte auch die Resonanzen bei höheren Energien wiederzugeben<sup>33</sup>. Dazu muß das Nukleon aber sicherlich besser behandelt werden als in der statischen Näherung.

## 6. Die Theorie von FELD

In seiner phänomenologischen Theorie der Photoerzeugung hat sich FELD<sup>13</sup> das Ziel gesetzt, an einem einfachen Modell des Pion-Nukleon-Systems<sup>34</sup> die Ergebnisse der komplizierten feldtheoretischen Behandlung verständlich darzustellen. Dabei bezieht er sich im wesentlichen

<sup>33</sup> Wir möchten auch auf die von H. JAHN entwickelte Methode zur Behandlung der starken Kopplung hinweisen. Diss. Göttingen 1958. Z. Physik (im Druck). — Fortschr. Physik (im Druck).

<sup>34</sup> FELD, B. T.: Ann. of Phys. **1**, 58 (1957).

auf die statische Theorie von CHEW und LOW<sup>15</sup>. Wir haben seine Resultate für die  $\pi^0$ -Erzeugung mit der relativistischen Theorie von CGLN verglichen und sind dabei auf Diskrepanzen gestoßen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Zunächst geben wir FIELDS Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt der Photoerzeugung von  $\pi^0$  an [FIELDS Formel (61)] und lassen der Einfachheit halber den Quadrupolanteil zunächst weg ( $Q=0$ )

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 2e^2 f^2 \frac{q}{k} \left\{ R^2 \left( 1 + \frac{3}{2} \sin^2 \Theta \right) + |\zeta|^2 \left( 1 - \frac{\beta^2 (1 - \beta^2) \sin^2 \Theta}{2(1 - \beta \cos \Theta)^2} \right) + \right. \\ \left. + R\beta (\zeta_r \cos \alpha_{33} + \zeta_i \sin \alpha_{33}) \sin^2 \Theta - \right. \\ \left. - 2R (\zeta_r \cos \alpha_{33} + \zeta_i \sin \alpha_{33}) \left( 1 - \frac{\beta^2 \sin^2 \Theta}{2(1 - \beta \cos \Theta)} \right) \cos \Theta \right\}. \quad (6.1)$$

Dabei ist  $\beta$  die Geschwindigkeit des Pions,  $\zeta = \zeta_r + i\zeta_i$

$$R = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{2}} \frac{\mu'_{\text{eff}}}{ef^2} \frac{k}{q^2} \sin \alpha_{33}; \quad \zeta_r = 0,105, \quad \zeta_i = -0,127 q. \quad (6.2)$$

Der zu  $R^2$  proportionale Term beschreibt den Resonanzbeitrag und stimmt genau mit  $A^{33} + C^{33} \cos^2 \Theta$  (2.13) überein, wenn wir, wie es auch FELD tut, das energieabhängige „dynamische Moment“  $\mu'_{\text{eff}}$  durch  $2\mu_v$  ersetzen. Die übrigen Terme haben zunächst keine Ähnlichkeit mit denen in (2.11). Da sie alle von  $\zeta$  abhängen, müssen wir die Berechnung dieser Koeffizienten näher betrachten.

FELD geht davon aus, daß die Amplituden der zu den genannten Teilchen führenden Photoreaktion an der Schwelle in folgendem Verhältnis stehen

$$\mathcal{F}_{p\pi^-} : \mathcal{F}_{n\pi^+} : \mathcal{F}_{p\pi^0} : \mathcal{F}_{n\pi^0} = \left( 1 + \frac{1}{M} \right) : 1 : \frac{1}{\sqrt{2}M} : 0. \quad (6.3)$$

Für die 1., 2. und 4. Amplitude folgt dies anschaulich aus den Dipolmomenten im Endzustand<sup>35, 36</sup> und auch theoretisch aus der Bornschen Näherung für die PS-PS-Theorie des  $N\pi\gamma$ -Systems<sup>37</sup>. Da nur drei Amplituden unabhängig sind, kann  $\mathcal{F}_{p\pi^0}$  aus den andern berechnet werden.

Für die von CGLN benutzten Amplituden erhält man aus (6.3) an der Schwelle

$$\mathcal{F}^{(+)} = \mathcal{F}^{(0)} = -\frac{1}{2M} i(\sigma \mathbf{E}) \quad (6.4)$$

während diese Autoren

$$\mathcal{F}^{(+)} = N^{(+)} i(\sigma \mathbf{E}), \quad \mathcal{F}^{(0)} = -\frac{g_p + g_n}{2M} i(\sigma \mathbf{E}) \quad (6.5)$$

<sup>35</sup> BERNARDINI, G.: Nuovo Cim. Suppl. **2**, 104 (1955).

<sup>36</sup> WATSON, K. M.: Phys. Rev. **95**, 228 (1954) „Modell I“.

<sup>37</sup> MARSHAK, R.-E.: Meson Physics. New York 1952.

angeben. Da sie die Rückstoßkorrekturen aber aus der Bornschen Näherung entnehmen, für die (6.3) zutrifft, wollen wir (6.5) so umschreiben, daß die von der Dispersionsmethode stammenden Korrekturen für sich stehen. Dazu behalten wir in CGLN (14.1) und (14.3) das anomale Moment bei und zerlegen  $N^{(+)}$  in  $-1/2 M + \mathcal{N}^{(+)}$

$$\mathcal{F}^{(+)} = \left( -\frac{1}{2M} + \mathcal{N}^{(+)} \right) i(\sigma \epsilon), \quad \mathcal{F}^{(0)} = \left( -\frac{1}{2M} - \frac{g'_p + g_n}{2M} \right) i(\sigma \epsilon). \quad (6.6)$$

FELDS Annahme entspricht also der Vernachlässigung des kleinen Terms mit  $g'_p + g_n = -0,12$  und des nicht näher bekannten  $\mathcal{N}^{(+)}$ .

Wenn wir von der Schwelle zu höheren Energien übergehen, zeigt sich ein weiterer Unterschied zwischen FELD und CGLN.

Bei CGLN erscheint ein Rückstoßterm  $i(\sigma q)(q \epsilon)/M\omega$  der eine zu (6.4) hinzukommende energieabhängige  $s$ -Welle und eine  $d$ -Welle enthält. Er kann als Korrektur zur statischen Theorie gewonnen werden, wenn man die Photoerzeugung durch den Strom des nichtrelativistischen Protons abschätzt. Der Beitrag des Dirac-Moments des Protons zur  $M$  1-Welle wird mit dem des anomalen Moments vereinigt: CGLN (12.3), (12.4). Schließlich treten von der  $\pi^+$ -Erzeugung mit nachfolgendem Ladungsaustausch  $s$ - und  $p$ -Wellen auf, die zu  $F_s$ , bzw.  $F_M, F_Q$  proportional sind.

FELD berechnet zunächst die Amplitude  $\zeta_r$  für die  $\pi^0$ -Erzeugung an der Schwelle aus (6.3) und dann mit der Unitaritätsbedingung die als  $\pi^+$ -Erzeugung mit nachfolgendem Ladungsaustausch zu interpretierende  $s$ -Amplitude  $\zeta_i = (\alpha_3 - \alpha_1) \sqrt{2/3}$ . Schließlich wird  $\zeta_r + i\zeta_i$  mit der Winkelabhängigkeit der Bornschen Näherung multipliziert. Dieser letzte Schritt entspricht nicht der phänomenologischen Theorie WATSONS<sup>38</sup> und ist neben der Vernachlässigung der kleinen  $p$ -Phasen bei FELD im wesentlichen der Grund für die Unterschiede zwischen seinen Voraussetzungen und den unseren.

FELD hat noch den Einfluß der Quadrupolanregung des Isobars abgeschätzt. In der statischen Theorie und nach der Dispersionsmethode bis zur Ordnung  $1/M$  ist dieser Effekt in der zu  $\mu$  proportionalen Amplitude nicht vorhanden. Die zu  $e$  proportionale Amplitude hat für  $\pi^+$  einen  $(E \ 2, \frac{3}{2} \ \frac{3}{2})$ -Anteil, der im allgemeinen einen großen Beitrag liefert. Über die Wechselwirkung im Endzustand führt er zu einer kleinen  $\pi^0$ -Amplitude, die zu  $F_Q$  proportional ist und als indirekte  $E$  2-Anregung des Isobars bezeichnet werden kann.

Wenn wir aus  $S_{+1}^-$  für diesen Effekt FELDS Parameter  $\varrho$  berechnen, ergibt sich  $\varrho = i \cdot 2e f^2 \bar{F}_Q q^3 / \mu_v$ , während FELD an seinem Modell  $\varrho = 0,075 k$

<sup>38</sup> Vgl. GELL-MANN, M., u. K. M. WATSON, l.c.<sup>10</sup>. Diese Autoren bezeichnen  $\zeta_r + i\zeta_i$  mit  $E_1^0$ .

gefunden hat. An der linken Flanke der Resonanz stimmen die Beträge der Größenordnung nach überein, aber Energieabhängigkeit und Interferenzeigenschaften sind verschieden.

Nach dem Modell von FELD ist das physikalische Nukleon als gebundener Zustand eines *nackten* Nukleons und eines Pions aufzufassen. Neben dem Grundzustand gibt es einen instabilen angeregten Zustand, der dem Isobar entspricht.

Ein wellenmechanisches Resonanzmodell, bei dem die Wechselwirkung zwischen dem *physikalischen* Nukleon und einem Pion durch ein Potential beschrieben wird, das einen quasistationären Zustand hat (wie in GAMOWS Theorie des  $\alpha$ -Zerfalls), würde der Chew-Low-Theorie besser entsprechen. Allerdings kann man dann die Anregung des Nukleons zum Isobar nicht mehr wie einen atomaren Übergang behandeln. Die Forderung, daß die Resonanz durch eine effective-range-Formel beschrieben werden soll, läßt sich durch eines der von BARGMANN<sup>39</sup> angegebenen langreichweitigen \* Potentiale erfüllen. Wie bereits erwähnt, ist die effective-range-Formel für quantitative Aussagen über die Resonanz aber nicht geeignet, weil sie nicht an den experimentellen Verlauf angepaßt werden kann.

## 7. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Wir haben den Wirkungsquerschnitt für die Photoerzeugung von  $\pi^0$  nach der Dispersionsmethode von CHEW, GOLDBERGER, LOW und NAMBU berechnet. Der Unterschied zu früheren Auswertungen liegt darin, daß wir für alle Streuphasen die aus der Phasenanalyse folgenden Werte zugrunde gelegt und alle im Rahmen der Näherung von CGLN auftretenden Terme berücksichtigt haben. Mit  $f^2=0,080$  ist für den Koeffizienten  $A$  der Winkelverteilung  $\sigma(\theta)=A+B\cos\theta+C\cos^2\theta$  im gesamten gegenwärtig prüfbaren Bereich (240–450 MeV) die Übereinstimmung gut und eine systematische Abweichung nicht erkennbar. Oberhalb von 450 MeV sind einige der kleinen Phasen nicht bekannt, der Resonanzterm kann aber noch bis 670 MeV mit dem Photoquerschnitt verglichen werden, falls die Analyse mit reellen Phasen dort noch brauchbar ist. Bei 540 MeV stimmen beide innerhalb der Fehlergrenzen überein, dann bleibt der Photoquerschnitt konstant und steigt sogar wieder etwas an (2. Resonanz), während  $A^{33}$  weiter abfällt.

\* Wenn man eine Resonanz durch ein Potentialmodell beschreiben will und hinzunimmt, daß kein gebundener Zustand existiert und die Phase mit wachsender Energie von 0 nach  $\pi$  geht, folgt aus dem Levinson-Theorem, daß das Potential langreichweitig sein muß. Allerdings kann man den Anstieg von  $\alpha_{33}$  wegen der inelastischen Prozesse nur bis 150 oder 160° verfolgen, dann ist es auch nicht mehr näherungsweise reell.

<sup>39</sup> BARGMANN, V.: Rev. Mod. Phys. **21**, 488 (1949). W. HITZEROTH hat diesen Fall näher diskutiert.

$B$  und  $C$  stimmen von 320 MeV an mit der Voraussage überein, an der linken Flanke der Resonanz sind Abweichungen vorhanden, es wäre aber verfrüht, hieraus Schlüsse zu ziehen. Als Einfluß der 2. Resonanz auf  $B$  ist ein negativer Beitrag zu erwarten, der bei den höchsten Energien in Fig. 6 einer Korrektur in der richtigen Richtung entspräche<sup>40</sup>.

2. Eine Berechnung der Kopplungskonstanten  $f^2$  durch Anpassung von  $A$  an die Photodaten im Bereich von 260–370 MeV führt auf den Mittelwert 0,082, wenn man die Caltech-Eichung für die Intensität des  $\gamma$ -Strahls zugrunde legt und einen nicht näher bekannten  $s$ -Wellenbeitrag vernachlässigt. Dieser Wert paßt gut zu dem  $f^2$  aus der  $\pi$ - $N$ -Streuung (0,08) und dem (meist in der Illinois-Eichung angegebenen)  $f^2$  aus der  $\pi^+$ -Erzeugung.

3. Die größte theoretische Unsicherheit der Voraussage liegt in dem Term  $N^{(*)}$  der  $(E\ 1, S_1)$ -Amplitude, für den eine gute Abschätzung nicht bekannt ist. Ferner ist zu beachten, daß CGLN nur an die Anwendung bis zum Maximum der Resonanz dachten, während wir die Formeln bis zu viel höheren Energien benutzt haben. Es müßte daher neu geprüft werden, ob das Abbrechen der Entwicklung nach  $1/M$  merkliche Fehler bringt. An einer Stelle kann man die exakte  $M$ -Abhängigkeit leicht berücksichtigen: in der Bornschen Näherung, aus der CGLN die Rückstoßeffekte berechnet haben. Die Korrektur hat ähnlich wie der entsprechende Effekt bei FELD eine komplizierte Winkelabhängigkeit. Ein Teil läßt sich vielleicht als energieabhängiger Zusatz zum magnetischen Moment interpretieren. Wir werden darauf an anderer Stelle zurückkommen.

Einige Autoren haben die Amplitude  $\mathcal{F}^{(0)}$  [CGLN (22.7)] mit dem Faktor  $(1 + \omega/M)^{-1}$  multipliziert. Das hat zur Folge, daß die Voraussage für  $A^s$  und  $B$  dem Betrage nach kleiner wird.

Eine weitere Unsicherheit besteht bei der  $\pi^+$ -Erzeugung mit nachfolgendem Ladungsaustausch. CGLN haben jeweils nur den nicht mit  $h_{33}$  interferierenden  $\delta$ -Funktionsanteil berücksichtigt [CGLN (16.9) usw.], es könnte sein, daß die mit  $h_{33}$  interferierenden Hauptwertanteile nicht überall vernachlässigbar sind.

Schließlich ist zu erwarten, daß die ladungsabhängigen Effekte von gleicher Größenordnung wie einige der hier behandelten Korrekturen sind.

4. Die folgenden experimentellen Daten wären von Interesse für eine weitere Prüfung der Theorie:

a)  $C/A$  und  $B$  von der Schwelle bis 300 MeV.  $C/A$  hängt in diesem Gebiet wesentlich von den kleinen Phasen ab und ändert sich stark.

<sup>40</sup> PEIERLS, R. F.: Phys. Rev. Lett. **1**, 174 (1958). Nach den Phasenanalysen nimmt  $\alpha_{33}$  bei hohen Energien nur noch langsam zu, während die Phase der 2. Resonanz wahrscheinlich steiler ansteigt.

Aus  $B$  könnte man den unbekannten Term  $N^{(+)}$  berechnen. Zumindest die Methoden von KOESTER und MILLS sind in diesem Energiebereich anwendbar.

b)  $\sigma(150^\circ)$  als Funktion der Energie. Während bei dem relativ gut gemessenen  $\sigma(90^\circ)$  der Resonanzbeitrag dominiert, zeigen Messungen bei kleinen und bei großen Winkeln, z.B. bei  $150^\circ$ , deutlich den Einfluß der kleinen Phasen und der Rückstoßeffekte. Nach Fig. 8 besteht kein Anlaß anzunehmen, daß auch bei  $\pi^0$  Abweichungen von den Voraussagen vorhanden sind, wie sie bei  $\pi^+$  von verschiedenen Autoren<sup>41, 42</sup> gefunden wurden, aber eine genauere Prüfung wäre doch von Interesse.

Möglicherweise hängen die Abweichungen bei  $\pi^+$  damit zusammen, daß nicht die experimentellen Streuphasen benutzt wurden sondern Werte aus der effective-range-Näherung und z. T. willkürliche Annahmen über die kleinen Phasen\*.

In dem Bereich von 320—360 MeV gibt es bisher keine Messungen der Photoerzeugung von  $\pi^0$ .

5. Da der Resonanzanteil der Voraussage in einem weiten Energiebereich um 330 MeV stark dominiert, kann man das  $N\pi\gamma$ -System näherungsweise durch ein Resonanzmodell beschreiben. In den §§ 4—6 haben wir gezeigt, daß die Modelle von BRUECKNER-WATSON, SACHS et al. und FELD mit dem Resonanzanteil der Dispersionsmethode nicht übereinstimmen und diskutieren die Abweichungen.

Wir danken Herrn Professor BOPP für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Dr. F. PENZLIN für zahlreiche Diskussionen und Herrn K. DIETZ für seine Hilfe bei den Rechnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Anhang

### 1. Streuphasen

Für die Voraussagen wurden die folgenden Phasenanalysen benutzt. Die Energie wird in  $T_{\pi\text{Lab}}$  angegeben ( $E_{\gamma\text{Lab}} = T_{\pi\text{Lab}} + 145 \text{ MeV}$ ).

- A 150, 170 MeV. ASHKIN, BLASER, FEINER, STERN: Phys. Rev. **101**, 1149 (1956).
- 220 MeV. ASHKIN, BLASER, FEINER, STERN: Phys. Rev. **105**, 724 (1957).
- B 41,5 MeV. BARNES, ROSE, GIACOMELLI, RING, MIYAKE: Proc. CERN Conf. 1958, S. 39.
- C 150, 170, 220, 307 MeV. CHIU u. LOMON: Ann. of Phys. **6**, 50 (1959).
- D 300 MeV. DULKOVA, SOKOLOVA u. SHAFRANOVA: Soviet Phys. Dokl. **1**, 739 (1956).
- E 98 MeV. EDWARDS, FRANK u. HOLT: Proc. CERN Conf. 1958, S. 40.
- F 120, 135 MeV. ANDERSON, FERMI, MARTIN, NAGLE: Phys. Rev. **91**, 155 (1953).

\* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.

<sup>41</sup> URETZKY, J. L., R. W. KENNEY, E. A. KNAPP u. V. PEREZ-MENDEZ<sup>17</sup>.

<sup>42</sup> LAZARUS, A. J., W. K. H. PANOFKY u. F. R. TANGHERLINI: Phys. Rev. **113**, 1330 (1959).

- M 64,5 Mev. FERMI, METROPOLIS u. ALEI: Phys. Rev. **95**, 1581 (1954).  
 N 189 Mev. ANDERSON, DAVIDON, GLICKSMAN u. KRUSE: Phys. Rev. **100**, 279 (1955).  
 P Streulängen nach PUPPI, Proc. CERN Conf. 1958, S. 39.  
 S 65 Mev. SACHS, BODANSKY u. STEINBERGER: Phys. Rev. **93**, 1367 (1954).

### 2. Wirkungsquerschnitt für $\pi^0$ -Erzeugung

- G GOLDSCHMIDT-CLERMONT, OSBORNE u. SCOTT: Phys. Rev. **97**, 188 (1955) (220—320 Mev, 45—150°). Von 270 Mev an liegen die Daten für  $\sigma(90^\circ)$  merklich tiefer als die anderer Autoren. Wahrscheinlich hängt dies mit den Schwierigkeiten der  $\gamma$ -Intensitätsbestimmung im obersten Bereich des Bremsstrahlungsspektrums zusammen. Die Messungen bei 320 Mev haben wir weggelassen. B und C sind ungenau, weil der Winkelbereich nicht groß genug ist.  
 W WALKER, OAKLEY u. TOLLESTRUP: Phys. Rev. **97**, 1279 (1955) (300—450 Mev, 70—150°). Wir benutzen nur  $\sigma(90^\circ)$  und  $\sigma(150^\circ)$ , B und C sind wegen des kleinen Winkelbereichs zu unsicher.  
 O OAKLEY u. WALKER: Phys. Rev. **97**, 1283 (1955) (260—450 Mev, 70—153°). Wir benutzen nur  $\sigma(90^\circ)$  und  $\sigma(150^\circ)$ , dagegen nicht A, B, C, weil diese Größen von McDONALD et al. genauer bestimmt worden sind.  
 M McDONALD, PETERSON, CORSON: Phys. Rev. **107**, 577 (1957) (260—450 Mev, 30—90°). Diese Messungen ergänzen die von OAKLEY und WALKER für kleinere Winkel und geben eine wesentliche Verbesserung der A, B, C-Werte.  
 J JOHN u. STOPPINI: Nuovo Cim. **6**, 1207 (1957) (235—272 Mev, 90°). In dieser Arbeit werden auch Messungen von YAMAGATA mitgeteilt.  
 S SMYTHE, WORLOCK, TOLLESTRUP: Phys. Rev. **109**, 518 (1958) (300—460 Mev, 70—110°).  $\sigma(90^\circ)$  wurde aus Fig. 4 entnommen. B und C haben wir nicht benutzt, weil der gemessene Winkelbereich zu klein ist.  
 D DE WIRE, JACKSON u. LITTAUER: Phys. Rev. **110**, 1208 (1958) (320—950 Mev, 52°, 90°, 125°).  
 V VETTE: Phys. Rev. **111**, 622 (1958) (500—950 Mev, 30—150°).

### 3. Messung der $\gamma$ -Intensität

Bei den Untersuchungen am Caltech<sup>43</sup> (W, O, M, S, V, s. Anhang 2) wurde die  $\gamma$ -Intensität mit einer Ionisationskammer vom Cornell-Typ gemessen. Die Umrechnung von der gesammelten Ionenladung auf die  $\gamma$ -Energie erfolgte mit dem Mittelwert zweier absoluter Eichungen bei 500 Mev Bremsstrahlung ( $Q = 4,44 \cdot 10^{18}$  Mev/Coulomb). Als Fehler wurden 7% angegeben. Eine neuere Eichung mit einem Quantameter nach R. R. WILSON führte praktisch auf denselben Wert (bei V zitiert).

Die Eichungen am Betatron in Illinois (J) und am Synchrotron in CORNELL stimmen untereinander auf 2% überein, geben aber um 7% kleinere Werte als die Caltech-Eichung. Am MIT (G) wurde die Cornell-Eichung benutzt.

Wir haben G und J um 7% vermindert und damit alles auf die Caltech-Eichung bezogen. Bei den neuen Messungen in CORNELL (D) wurde ein Wilsonsches Quantameter benutzt.

*Anmerkung bei der Korrektur.* 1. Fig. 6 ist noch durch einen Beitrag  $B^{(5)}$  zu ergänzen, der vom ersten Term in  $G_1$  und vom letzten in  $G_2$  (2.2) herrührt. Er steigt etwa linear an und erreicht bei 450 MeV den Wert  $-1,0 \mu\text{b}$ . Die Voraussagen für  $B_N$  und  $B_{\mathcal{N}}$  fallen dann bei 365 und bei 452 MeV praktisch zusammen. — Auf der

<sup>43</sup> WALKER, R. L., J. G. TEASDALE, V. Z. PETERSON u. J. I. VETTE: Phys. Rev. **99**, 210 (1955).

Tagung in Kiew wurden neue Messungen im Bereich 160 bis 220 MeV mitgeteilt (GOLDANSKY et al.). Sie stimmen gut mit der Voraussage für  $N^{(+)}=0$  in Fig. 6 überein, so daß der Vergleich mit den Experimenten nunmehr klar gegen die Relation (6.3) spricht. (Siehe auch Fig. 7 und 8).

2. Die von früheren Resultaten (KOESTER u. MILLS, l. c.<sup>23</sup>) deutlich abweichenden Ergebnissen von GOLDANSKY et al. haben dem Betrage nach wesentlich größere  $C/A$ -Werte als es unserer Voraussage entspricht. Bei 260 MeV ergab eine neue Messung von BERKELMAN, CORSON und WAGGONER ebenfalls einen dem Betrage nach wesentlich größeren  $C$ -Wert. Beides spricht zunächst noch nicht gegen die Formeln von CGLN sondern nur gegen unsere Wahl der kleinen Phasen, von denen das Ergebnis in diesem Energiebereich empfindlich abhängt.

3. Eine Voraussage der  $\pi^+$ -Erzeugung ergibt in einigen Energie- und Winkelbereichen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, in anderen, bei denen es wesentlich auf die kleinen Phasen ankommt, treten zum Teil große Abweichungen auf. Wir prüfen gegenwärtig, ob es mit den Streudaten verträgliche Annahmen über die kleinen Phasen gibt, die alle Abweichungen bei der  $\pi^0$ - und  $\pi^+$ -Erzeugung beseitigen. (DIETZ und HÖHLER, Z. Naturforsch., im Druck sowie unveröffentlichte Rechnungen).

Wir danken Herrn Professor BERNARDINI und Herrn Dr. BERKELMAN für die Mitteilung der neuen Messungen.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

## Die Kleinwinkelstreuung bei Stößen zwischen neutralen Atomen

Von

HANS PAULY

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. Juli 1959)

For the scattering of atomic alkali beams by mercury atoms the angular distribution of the scattered intensity at small angles has been investigated. The results confirm earlier theoretical estimations, by which the total collision cross-section and the differential cross-section at small angles for the colliding particles used in these experiments should be almost entirely determined by the van der Waals forces.

The measured angular distribution can be calculated down to angles of a few minutes of arc by means of classical mechanics. For deviations at smaller angles a quantum mechanical approximation can be given.

Moreover the results allow the determination of the total collision cross-section as a function of the angular resolution of the apparatus. Hereby information can be obtained about the critical angle, smaller which the angular resolution in an atomic beam experiment has to be in order to measure the right value of the total cross-section.

### I. Einleitung

Bekanntlich spielt bei Streuversuchen an Molekularstrahlen die Kleinwinkelstreuung eine besondere Rolle. Während für größere Ablenkwinkel die Streuung näherungsweise mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden kann, ergeben sich auf Grund der Wellenmechanik bei kleinen Winkeln Abweichungen hiervon. Insbesondere bei Anwesenheit von weitreichenden Kräften zwischen den Stoßpartnern, wo nach der klassischen Mechanik der differentielle Streuquerschnitt mit kleiner werdendem Ablenkwinkel divergiert, ergibt sich quantenmechanisch auch bei beliebig kleinen Winkeln eine endliche Streuintensität; hierzu müssen die Kräfte nur stärker als mit  $1/r^3$  für große Teilchenabstände  $r$  verschwinden<sup>1,2</sup>. Entsprechendes gilt für den totalen Streuquerschnitt. Er geht klassisch bei Anwesenheit von weitreichenden Kräften gegen unendlich, wenn immer kleinere Ablenkwinkel erfaßt werden. Da jede Apparatur eine endliche Winkelauflösung besitzt, wäre der gemessene

<sup>1</sup> MASSEY, H. S. W., u. C. B. O. MOHR: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **141**, 434 (1933).

<sup>2</sup> MASSEY, H. S. W., u. C. B. O. MOHR: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **144**, 188 (1934).

Streuquerschnitt lediglich eine Funktion dieser Winkelauflösung. Quantenmechanisch besitzt der totale Streuquerschnitt einen definierten, endlichen Wert, der gemessen wird, wenn die Winkelauflösung der Meßvorrichtung einen bestimmten Grenzwinkel weit unterschreitet\*.

Exakte Berechnungen unter Berücksichtigung der zwischenatomaren Kräfte, die einen Vergleich mit Streuexperimenten gestatten, sind bisher nur mit Hilfe der klassischen Mechanik durchgeführt worden<sup>3</sup>. Daher gibt es für den erwähnten Grenzwinkel nur Abschätzungen, die an Hand von einfachen Modellen oder durch Näherungsmethoden gewonnen werden<sup>4</sup>. Das gleiche gilt für die Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches der klassischen Mechanik als Näherung für den Streuvorgang.

Von MASSEY und MOHR<sup>1,2</sup> sind zwei Modelle für die Molekularstrahlstreuung behandelt worden: Das Modell starrer, elastischer Kugeln und ein Potential der Form

$$V(r) \sim -C/r^s,$$

das im folgenden wegen seiner Anwendung im Fall der van der Waals-Anziehung ( $s = 6$ ) als van der Waals-Modell bezeichnet werden soll. Das erste Modell berücksichtigt nur Abstoßungskräfte (in idealisierter Form), das zweite nur Anziehungskräfte. Beide sind daher in Wirklichkeit nicht vorkommende Grenzfälle.

Für den Fall, daß bei vorgegebener Energie der Stoßpartner die Abstoßungskräfte den Streuvorgang wesentlich stärker beeinflussen als die Anziehungskräfte, liefert das Modell starrer Kugeln eine brauchbare Näherung für den Streuquerschnitt. Dies veranschaulicht Fig. 1, wo die Potentialfunktion  $V(r)$  für He—He und die thermische Energie der Stoßpartner aufgezeichnet sind.

Überwiegt statt dessen der Einfluß der Anziehungskräfte, so läßt sich der Streuquerschnitt mit Hilfe des zweiten Modells berechnen. (Vgl. hierzu Fig. 2,

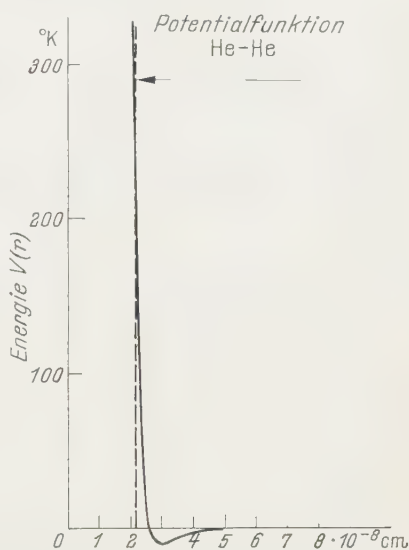


Fig. 1. Potentialfunktion  $V(r)$  für He—He (nach HIRSCHFELDER, CURTISS und BIRD<sup>5</sup>). Der eingezeichnete Pfeil gibt die Energie der Stoßpartner in einem Streuversuch mit Molekularstrahlen thermischer Energie an. In diesem Fall ist der Potentialverlauf der starren Kugel (gestrichelt) eine gute Näherung

\* Exakt ist der gemessene Streuquerschnitt stets von der Winkelauflösung der Apparatur abhängig. Jedoch kann der hierdurch bedingte Fehler durch geeignete Wahl der Winkelauflösung beliebig klein gemacht werden, wenn der differentielle Streuquerschnitt für kleine Winkel endlich bleibt. Vgl. hierzu auch Abschnitt IV.

<sup>3</sup> MASON, E. A.: J. Chem. Phys. **26**, 667 (1957).

<sup>4</sup> PAULY, H.: Z. angew. Phys. **9**, 600 (1957).

<sup>5</sup> HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS u. R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley & Sons 1954.

wo die Potentialfunktion für Hg—Hg aufgetragen und die bei einem Molekularstrahlexperiment vorhandene Energie der Stoßpartner eingezeichnet ist.)

Die erwähnten Fragen können durch die Untersuchung der Kleinwinkelstreuung experimentell geprüft werden. Man erhält damit Aussagen über die Brauchbarkeit der zur einfacheren Berechnung des Stoßvorganges verwendeten Modelle und Näherungen.

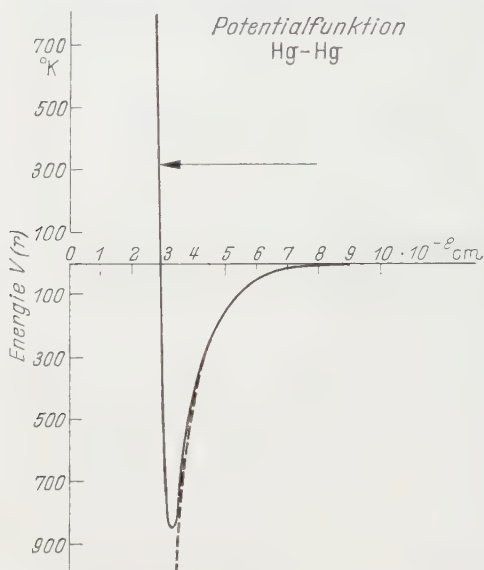


Fig. 2. Potentialfunktion  $V(r)$  für Hg—Hg (nach HIRSCHFELDER, CURTISS und BIRD<sup>5</sup>) mit eingezeichneter Energie der Stoßpartner (Pfeil). In diesem Fall ist das van der Waals-Modell (gestrichelter Potentialverlauf) eine brauchbare Näherung

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden als Stoßpartner Na—Hg und K—Hg verwendet. Für die Alkalien steht im Langmuir-Taylor-Detektor ein Molekularstrahl-nachweis hoher Empfindlichkeit zur Verfügung, und die schweren Quecksilberatome können im Vergleich zu den Alkalien in erster Näherung als ruhende Streuzentren betrachtet werden. Es existiert eine ältere Messung von BROADWAY<sup>6-8</sup>, wo der totale Streuquerschnitt und die Kleinwinkelstreuung auf indirekte Weise bestimmt wurden. In späteren Arbeiten<sup>4,9</sup>, in denen die totalen Streuquerschnitte derselben Stoß-

partner mit sehr hoher Winkelauflösung gemessen wurden, konnten die Werte von BROADWAY nicht bestätigt werden.

## II. Theoretischer Überblick

Lassen sich die zwischen den Stoßpartnern wirkenden Kräfte aus einem kugelsymmetrischen Potential herleiten, so erfolgt die exakte quantenmechanische Behandlung nach der Methode der Partialwellen<sup>10</sup>. Danach lassen sich die Meßgrößen eines Streuversuches, der totale Streuquerschnitt  $Q$  und der differentielle Streuquerschnitt  $dQ$  durch

<sup>6</sup> BROADWAY, L.F.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **141**, 634 (1933).

<sup>7</sup> BROADWAY, L.F.: Z. Physik **93**, 395 (1935).

<sup>8</sup> FRASER, R.G.J., H.S.W. MASSEY u. C.B.O. MOHR: Z. Physik **97**, 740 (1935).

<sup>9</sup> JAWTUSCH, W., R. JAECKEL u. G. SCHUSTER: Z. Physik **141**, 146 (1955).

<sup>10</sup> MOTT, N.F., u. H.S.W. MASSEY: Theory of Atomic Collisions. Oxford 1952.

die Streuphasen  $\eta_l$  in folgender Weise darstellen:

$$Q = 2\pi \int_0^\pi |f(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l \omega_l (2l+1) \sin^2 \eta_l, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} dQ &= 2\pi |f(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \frac{\pi}{2k^2} \left| \sum_l \omega_l (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta) \right|^2 \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$P_l(\cos \vartheta)$  sind die Kugelfunktionen erster Art,  $f(\vartheta)$  ist die Amplitude der Streuwelle und  $\omega_l$  ein Gewichtungsfaktor, der von der für die Stoßpartner zu verwendenden Statistik abhängt. Für den hier interessierenden Fall ungleicher Stoßpartner ist  $\omega_l = 1$  für alle  $l$ . Der Winkel  $\vartheta$  ist auf das Schwerpunktsystem bezogen.  $k$  ist die Wellenzahl, die sich aus der reduzierten Masse und der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner berechnet.

Die Streuphasen  $\eta_l$  sind Funktionen des Potentials, deren Berechnung im allgemeinen nur mit Näherungsmethoden möglich ist. Da man zur Behandlung der Molekularstrahlstreuung sehr viele Phasen benötigt, ist dieses Verfahren mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Unter der Voraussetzung, daß der Streuquerschnitt im wesentlichen nur von den Anziehungskräften zwischen den Stoßpartnern bestimmt wird (van der Waals-Modell), ist von MASSEY und MOHR<sup>2</sup> eine Näherungsformel für den totalen Streuquerschnitt hergeleitet worden\*. Leiten sich die Anziehungskräfte aus einem Potential  $V(r) \sim -C/r^s$  her, so gilt

$$Q = \pi \frac{2s-3}{s-2} f^{2/s-1}(s) \left( \frac{8\pi^2 \mu C}{h^2 k} \right)^{2/s-1}. \quad (3)$$

Hierin ist  $f(s)$  eine unten näher bezeichnete Funktion<sup>2</sup> von  $s$ ,  $\mu$  ist die reduzierte Masse der Stoßpartner,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum.

Bei der Herleitung von Gl. (3) werden die Phasen für große Drehimpulsquantenzahlen  $l$  nach der WKB-Methode berechnet, während für kleine  $l$  die Funktion  $\sin^2 \eta_l$  in Gl. (1) als schnell oszillierende Funktion von  $l$  durch ihren Mittelwert  $\frac{1}{2}$  ersetzt wird; statt der Summation wird die Integration verwendet.

Dieses Verfahren läßt sich auf die Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes ausdehnen, wenn man sich auf kleine Winkel beschränkt, wo man eine Reihenentwicklung für die Kugelfunktionen ansetzen kann. Für den Fall der van der Waals-Anziehung ( $s=6$ ) folgt dann aus Gl. (2) näherungsweise für kleine Winkel die Beziehung:

$$dQ = \frac{0,34 Q^2 h^2}{2\pi} \vartheta e^{-\frac{Q h^2}{\pi} 0,26 \vartheta^2}. \quad (4)$$

\* Das starrelastische Kugelmodell ist für die in dieser Arbeit benutzten Stoßpartner mit Sicherheit nicht zu verwenden, wie sich anschaulich schon aus Fig. 2 ergibt.

Aus Konvergenzbetrachtungen für die benutzten Reihen folgt der Gültigkeitsbereich von Gl. (4):

$$0 \leq \vartheta < \left( \frac{4\pi}{Qk^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Die klassische Mechanik ergibt für den Zusammenhang zwischen Stoßparameter  $a$  und Ablenkwinkel  $\vartheta$  bei einem Potential  $V(r) \sim -C/r^s$  (Näherung für große Stoßparameter, was kleinen Ablenk winkeln entspricht)

$$a^2 = (s-1)^{2/s} f^{2/s}(s) \left( \frac{8\pi^2 \mu C}{\hbar^2 k^2 \vartheta} \right)^{2/s}. \quad (6)$$

Die Funktion  $f(s)$  ist durch die Beziehung gegeben:

$$\begin{aligned} f(s) &= \frac{s-3}{s-2} \cdot \frac{s-5}{s-4} \cdots \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2} && \text{für gerade } s^* \\ f(s) &= \frac{s-3}{s-2} \cdot \frac{s-5}{s-4} \cdots \frac{2}{3} && \text{für ungerade } s \\ f(s) &= 1 && \text{für } s = 3 \\ f(s) &= \frac{\pi}{2} && \text{für } s = 2. \end{aligned}$$

Für das van der Waals-Modell ergibt sich damit der differentielle Streuquerschnitt bei kleinen Winkeln

$$dQ = 2\pi a(\vartheta) \frac{da}{d\vartheta} d\vartheta = \frac{\pi}{3} \left( \frac{15\pi^3 \mu C}{2\hbar^2 k^2} \right)^{\frac{1}{2}} \vartheta^{-\frac{4}{3}} d\vartheta. \quad (7)$$

Um die Meßergebnisse mit der hier skizzierten Theorie zu vergleichen, muß beachtet werden, daß in einem Atomstrahlexperiment die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner und damit die Wellenzahl  $k$  nicht einheitlich ist. Alle Gleichungen müssen über die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl und im Streuzentrum gemittelt werden. Letztere Mittelung kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da die Geschwindigkeit der Primärstrahlteilchen (Na, K) groß ist gegen die Geschwindigkeit der Teilchen im Streuzentrum (Hg). Die Mittelung über die Geschwindigkeitsverteilung im Primärstrahl wurde für Gl. (4) graphisch durchgeführt, da die Integration nicht in geschlossener Form durchführbar ist. Die entsprechende Mittelung von Gl. (7) ergibt

$$\overline{dQ} = \frac{\pi}{3} \cdot \left( \frac{2}{3} \right)! \left( \frac{15\pi^3 \mu C}{2\hbar^2 k_w^2} \right)^{\frac{1}{2}} \vartheta^{-\frac{4}{3}} d\vartheta. \quad (8)$$

Hierin ist  $k_w$  die Wellenzahl, die zur wahrscheinlichsten Geschwindigkeit im Primärofen gehört.

\* Für gerade  $s$  wurde Gl. (6) in einer früheren Arbeit<sup>4</sup> angegeben; lediglich die Schreibweise ist hier geändert, um eine zu Gl. (3) analoge Form zu erhalten.

Wie sich auch bei entsprechenden Mittelungsprozessen in der Gas-kinetik zeigt, weichen die gemittelten Funktionen  $\bar{dQ}$  nur sehr geringfügig von den Funktionen  $dQ$  ab, die man erhält, wenn man in die Gln. (4) und (7) an Stelle von  $k$  die Wellenzahl  $k_w$  einsetzt.

Schließlich erfolgt die Umrechnung aus dem Schwerpunktsystem in das Laborsystem mit den für kleine Winkel gültigen Relationen:

$$\Theta = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vartheta; \quad dQ(\Theta) = \frac{M_1 + M_2}{M_2} dQ(\vartheta), \quad (9)$$

wo  $\Theta$  der Winkel im Laborsystem,  $M_1$  die Masse der Primärstrahlteilchen und  $M_2$  die Masse der Sekundärstrahlteilchen ist.

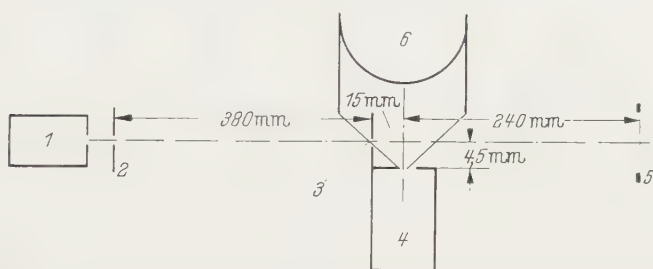


Fig. 3. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung mit den wichtigsten Abmessungen: 1 Primärstrahl, 2 und 3 Blenden, 4 Sekundärstrahl, 5 Wolframdraht des Langmuir-Taylor-Detektors (0,008 mm  $\varnothing$ ), 6 mit flüssiger Luft gekühlter Kupferzylinder zur Kondensation des Sekundärstrahls

### III. Experimente

Die Messung der Kleinwinkelstreuung erfolgte nach der Methode der gekreuzten Molekularstrahlen<sup>11</sup>, wie aus dem Schema der Versuchsanordnung (Fig. 3) ersichtlich ist\*.

Aus einem Molekularstrahlrohr 1 wird durch zwei Schlitze 2 und 3 ein dünner Alkali-Atomstrahl (Primärstrahl) so ausgeblendet, daß er dicht über der Öffnung eines zweiten Atomstrahlrohrs 4 einen Strahl aus Quecksilber (Sekundärstrahl) senkrecht kreuzt. Mit Hilfe eines Langmuir-Taylor-Detektors 5 kann die Intensitätsverteilung des Strahls und die Streustrahlung nachgewiesen werden. Eine Feinmechanik zur Horizontalverstellung des Detektors erlaubt es, den Detektorfaden mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  Bogensekunden zu verstellen. Aus Intensitätsgründen wurde mit einem fadenförmigen Primärstrahl gearbeitet, dessen Höhe groß war gegen seine Breite (Höhe 4,5 mm, Breite 0,03 mm). Der Detektorfaden hatte einen Durchmesser von 0,008 mm und eine wirksame Länge von 3 mm. Die Geometrie der Anordnung ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die mit dem Detektor unter einem Winkel  $\Theta$  gemessene

\* Einzelheiten der Apparatur sind in einer früheren Arbeit<sup>4</sup> mitgeteilt worden.

<sup>11</sup> JAWTUSCH, W.: Z. Physik **133**, 541 (1952).

Intensität  $J$  hängt danach mit der Streufunktion  $f(\Theta)$  zusammen durch die Beziehung

$$J \sim \frac{1}{\cos \Theta} \int_{-z_1}^{z_1} \left\{ \int_{\Theta}^{\Theta'_1} \frac{|f(\Theta')|^2 \cos \Theta' \sin \Theta'}{|\sin^2 \Theta' - \sin^2 \Theta|} d\Theta' + \right. \\ \left. + \int_{\Theta}^{\Theta'_2} \frac{|f(\Theta')|^2 \cos \Theta' \sin \Theta'}{|\sin^2 \Theta' - \sin^2 \Theta|} d\Theta' \right\} dz \quad (10)$$

mit den Integrationsgrenzen

$$\Theta'_1 = \arccos \frac{r \cos \Theta}{|r^2 - (s_1 - z)^2|}; \quad \Theta'_2 = \arccos \frac{r \cos \Theta}{|r^2 + (s_1 + z)^2|}.$$

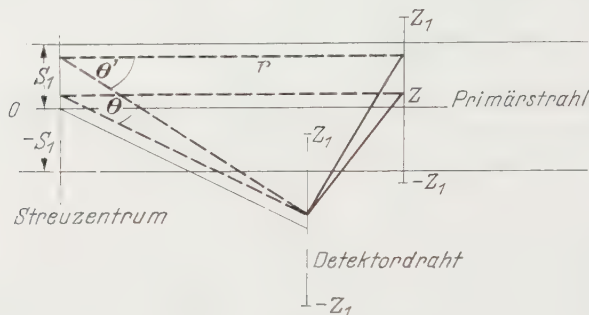


Fig. 4. Geometrie der Anordnung

Die in Gl. (10) verwendeten Bezeichnungen sind aus Fig. 4 ersichtlich. Die endliche Strahlbreite und die endliche Detektorbreite sind vernachlässigt, was bei ihrer geringen Ausdehnung zulässig ist.

Die Messung der Kleinwinkelstreuung erfolgte ähnlich wie die in einer früheren Arbeit<sup>4</sup> beschriebenen Messungen des totalen Streuquerschnittes. Bei festgehaltener Temperatur des Sekundärofens wurde der Detektor in einem Winkelbereich von etwa  $3^\circ$  um den ungestreuten Strahl herumgefahren, und damit die Symmetrie der Streuintensitätskurve geprüft. Diese ist ein wichtiges Kriterium für die Güte der Justierung der Anordnung. Die genaue Messung erfolgte dann auf einer Hälfte, wobei durch Abschalten des Primärstrahls zwischendurch der Nullpunkt kontrolliert wurde.

Der Druck im Sekundärofen wurde so gewählt, daß keine Vielfachstreuung beobachtet wurde. Diese erkennt man an Abweichungen vom Exponentialgesetz für die Strahlintensität als Funktion des Druckes im Sekundärofen.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die Meßergebnisse. Hier ist die gemessene Intensität in willkürlichen Einheiten gegen den Ablenkwinkel  $\Theta$  (Labor-system) aufgetragen. Die durchgezogene Kurve gibt den Verlauf der Streuintensität gemäß der klassischen Mechanik [Gl. (8)] wieder, die

gestrichelte Kurve ist die quantenmechanische Näherung [Gl. (4)]. Beide Kurven sind gemäß Gl. (10) auf die Geometrie der Anordnung

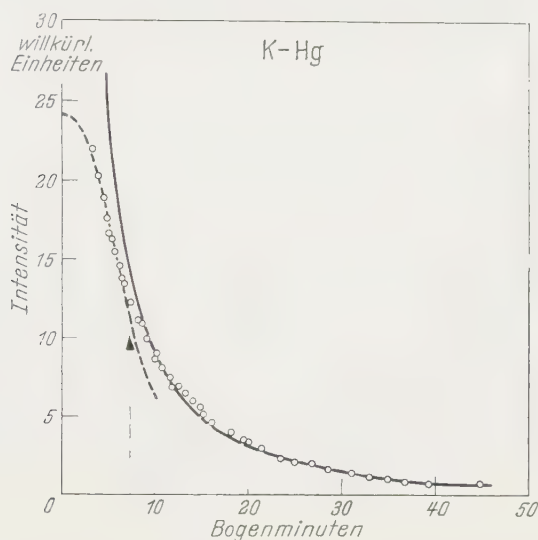


Fig. 5. Gemessene Intensität (in willkürlichen Einheiten) als Funktion des Ablenkwinkels (Laborsystem) für die Stoßpartner K-Hg. Die durchgezogene Kurve folgt aus der klassischen Mechanik bei einem Potentialverlauf  $V(r) = -C/r^8$  für große  $r$ , die gestrichelte Kurve ist eine quantenmechanische Näherung für denselben Potentialverlauf. Der eingezeichnete Pfeil deutet den Gültigkeitsbereich dieser Näherung an

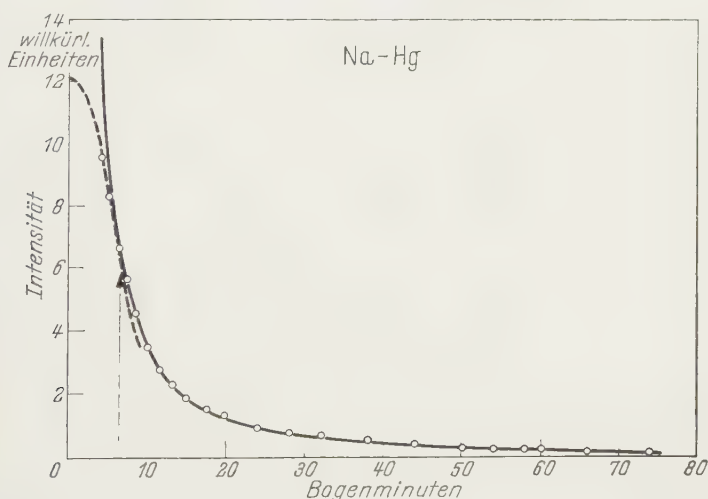


Fig. 6. Gemessene Intensität (in willkürlichen Einheiten) als Funktion des Ablenkwinkels (Laborsystem) für die Stoßpartner Na-Hg. Bedeutung der eingezeichneten Kurven wie in Fig. 5

korrigiert. Der eingezeichnete Pfeil deutet den Gültigkeitsbereich der quantenmechanischen Näherung [Gl. (5)] an.

Die Meßpunkte fehlen bei sehr kleinen Winkeln, da sich hier (innerhalb und in der unmittelbaren Nähe des ungestreuten Primärstrahls) gestreute und ungestreute Intensität überlagern und eine genaue Messung der Streuintensität nicht gestatten.

#### IV. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Fig. 5 und 6 ersichtlich ist, läßt sich die gemessene Intensitätsverteilung bei größeren Winkeln recht brauchbar durch die klassische Mechanik wiedergeben. Bei kleineren Winkeln stimmt die quantenmechanische Näherung mit den Messungen gut überein. Das läßt schließen, daß die Voraussetzungen, unter denen die Gl. (3) und (4) hergeleitet wurden, im vorliegenden Fall weitgehend erfüllt sind: Der totale Streuquerschnitt und die Kleinwinkelstreuung werden von den van der Waalsschen Anziehungskräften zwischen den Stoßpartnern bestimmt, die Abstoßungskräfte sind ohne erkennbaren Einfluß.

Für den Winkel, bis zu dem die klassische Mechanik als Näherung für den differentiellen Streuquerschnitt brauchbar ist, wurde in der früheren Arbeit<sup>4</sup> als unterste Grenze der Winkel

$$\vartheta^* = \left( \frac{\pi}{4k^2Q} \right)^{\frac{1}{2}}$$

angegeben. Dies entspricht bei den vorliegenden Stoßpartnern 2,3 (bei Na—Hg) bzw. 1,9 (bei K—Hg) Bogenminuten. Der Vergleich mit den Messungen ergibt, daß diese unterste Grenze nicht erreicht wird; schon bei etwa 8 Bogenminuten weicht die gemessene Intensitätsverteilung vom klassischen Verlauf ab.

Über den Grenzwinkel, den die Winkelauflösung der Apparatur weit unterschreiten muß um den richtigen Wert des Streuquerschnittes zu messen, läßt sich folgende Aussage gewinnen: Der Fehler  $\Delta Q$  des Streuquerschnittes, der durch Nichterfassung aller Ablenkungen kleiner als ein Winkel  $\alpha$  zustande kommt, ist gegeben durch

$$\Delta Q = 2\pi \int_0^{\alpha} |f(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta. \quad (11)$$

Zusammen mit Gl. (4) folgt für kleine Winkel

$$\frac{\Delta Q}{Q} \approx 2 \cdot 10^{-2} \left( \frac{\alpha}{\vartheta^*} \right)^2. \quad (12)$$

Fig. 7 zeigt den relativen Fehler  $\Delta Q/Q$  in Prozent als Funktion der Winkelauflösung  $\alpha$  nach Gl. (12). Man ersieht hieraus, welche Winkelauflösung benötigt wird, wenn man den Fehler unter einer bestimmten, vorgegebenen Grenze halten will. Es folgt ferner hieraus, daß bei dem in früheren Arbeiten<sup>4,9</sup> verwendeten Auflösungsvermögen von 7 bzw.

9 Bogensekunden der Fehler kleiner als  $1\text{‰}$  ist, was weit innerhalb der sonst erreichten Meßgenauigkeit liegt.

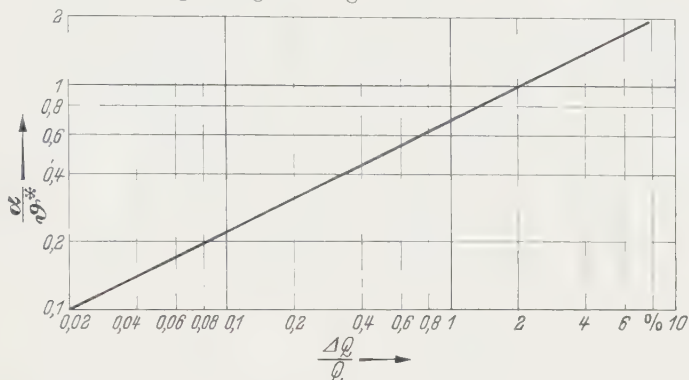


Fig. 7. Fehler (in Prozent) des gemessenen Streuquerschnittes als Funktion der Winkelauflösung  $\alpha$  für das van der Waals-Modell

Ist der für das Auflösungsvermögen maßgebende Winkel  $\alpha$  größer als  $\theta^*$ , so kommt man in den Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik. Hier hängt der gemessene

Streuquerschnitt sehr stark von der Winkelauflösung  $\alpha$  ab. Diese Abhängigkeit kann aus den vorliegenden Meßergebnissen durch stückweise Integration des gemessenen differentiellen Streuquerschnittes gefunden werden. Für die Stoßpartner K—Hg ist dies in Fig. 8 durchgeführt. Als Kontrolle des in Fig. 8 gezeigten Verlaufes des totalen Streuquerschnittes als Funktion der Winkelauflösung wurde der totale Streuquerschnitt für die Partner K—Hg mit einer anderen Apparatur gemessen. Hierbei betrug das Auflösungsvermögen  $1^\circ$ <sup>12</sup>. Innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 10%, die im wesentlichen aus der Bestimmung der Dichte im Sekundärstrahl resultiert, wurde derselbe Wert des Streuquerschnittes

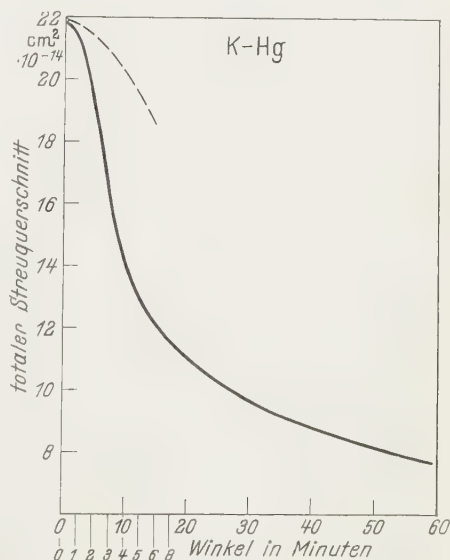


Fig. 8. Totaler Streuquerschnitt  $Q$  als Funktion der Winkelauflösung der Apparatur für die Stoßpartner K—Hg. Bei kleinen Winkeln ist die Kurve in vergrößertem Maßstab (gestrichelt) eingezeichnet

gefunden, der sich aus Fig. 8 für  $\alpha = 1^\circ$  ergibt.

<sup>12</sup> GERSING, E.: Diplomarbeit Bonn 1959.

Da in dem durchgemessenen Winkelbereich (abgesehen von ganz kleinen Winkeln) die Streuung mit Hilfe der klassischen Mechanik berechnet werden kann, lassen sich die Messungen unter Verwendung der Berechnungen nach MASON<sup>3</sup> auf größere Ablenkwinkel extrapolieren. Damit kann man die Streuintensität, die bei größeren Winkeln zu erwarten ist, abschätzen. Eine solche Abschätzung wurde durchgeführt und hiernach eine Anordnung aufgebaut, um die vorliegenden Messungen auf größere Winkel auszudehnen. Diese Untersuchungen sind zur Zeit im Gang, um weitere Aussagen über den Potentialverlauf zwischen neutralen Atomen zu erhalten und die bisherigen Ergebnisse zu festigen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. JAECKEL für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen**

Von

ERNST FELDTKELLER

Mit 10 Figuren im Text

*(Eingegangen am 27. Juli 1959)*

Copper and silver films were condensed with admixtures of SiO, LiF, Cu<sub>2</sub>O and Fe onto a substrate at 4° K. For a film with 16 atomic-% SiO, electron diffraction pictures at 4° K show a nominal crystallite size of 7 Å. This means that, even over small regions, there is no well defined lattice order. Such films have resistivities about 1500 times higher than that of the bulk metal at room temperature. The resistivity decreases on heating. Its temperature coefficient is negative also when the film is cooled again. The films are not so strongly disordered if only 9 atomic-% SiO is admixed. In addition, a dependence on evaporation temperature has been observed. LiF and Cu<sub>2</sub>O produce less disorder than SiO. Different interpretations of these observations are discussed.

The results with Fe show that solid solutions of high concentration can be obtained by condensing films onto very cold substrates, even when the solution components are only slightly soluble in one another at thermal equilibrium.

### **§ 1. Einleitung**

Untersuchungen über den Einfluß von Gitterfehlern auf verschiedene physikalische Eigenschaften der Metalle haben in letzter Zeit mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Zur Erzeugung der Gitterstörungen verwendet man dabei die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen, die Kaltverformung oder das Abschrecken von hohen Temperaturen. Einen extremen Fall der Abschreckung stellt die Kondensation eines Metaldampfes auf eine sehr kalte Unterlage dar. Durch diese „abschreckende Kondensation“ gelingt es, besonders starke Störungen in den aufgedampften Schichten einzufrieren.

Der elektrische Widerstand und die Supraleitung solcher stark gestörter Schichten sind an unserem Institut für eine Reihe von Metallen eingehend untersucht worden<sup>1</sup>. Es zeigte sich, daß die meisten Metalle selbst bei tiefster Temperatur der Unterlage in kristalliner Form entstehen<sup>2</sup>. Die Kristallisation kann jedoch fast vollständig behindert werden, wenn man gleichzeitig mit dem Metaldampf eine störende

<sup>1</sup> HILSCH, R., u. W. MARTIENSSSEN: *Nuovo Cim. Suppl.* **7**, 480 (1958).

<sup>2</sup> BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: *Z. Physik* **145**, 141 (1956).

Fremdschubstanz kondensiert. Auf diese Weise konnten z.B. Zinnschichten erhalten werden, deren Elektronenbeugungsdiagramme<sup>3</sup> unmittelbar nach der Kondensation bei tiefer Temperatur nur noch wenige verwaschene Ringe aufwiesen, wie man sie sonst von Flüssigkeitsdiagrammen her kennt. Gleichzeitig zeigte sich ein starker Einfluß dieser extremen Störung auf die Supraleitung der Schichten. So wird die Übergangstemperatur des Zinns in diesem gestörten Zustand auf über 7° K erhöht<sup>4, 5</sup>.

Während die Untersuchungen dieser stark gestörten Schichten bisher wesentlich im Zusammenhang mit der Supraleitung standen, also an supraleitenden Metallen ausgeführt wurden, sollte in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der kristallisationsbehindernden Zusätze auf Kupfer untersucht werden. Kupfer besitzt im Gegensatz zu vielen Supraleitern besonders ausgeprägte metallische Bindungskräfte. Außerdem ist es in letzter Zeit vielfach in Bestrahlungs- und Verformungsexperimenten verwendet worden. Gegenüber den dabei auftretenden relativ geringen Störkonzentrationen wurde hier der Einfluß extrem starker Störungen untersucht.

Als Zusatz wurde in der vorliegenden Arbeit SiO mitverdampft, um gleichzeitig dessen Einfluß als Störsubstanz genauer zu studieren. Eine starke Wirksamkeit des SiO auf die Kristallisation und damit auf die Supraleitung des Zinns war schon früher beobachtet worden.

Für diese Untersuchungen mußte das Kupfer zusammen mit der Störsubstanz bei Heliumtemperaturen kondensiert und Struktur und Widerstand unmittelbar nach der Kondensation und im Verlauf des Temperns beobachtet werden.

## § 2. Experimentelle Einzelheiten

Die verwendete Meßanordnung ist früher<sup>3</sup> beschrieben worden, so daß hier nur noch auf das Prinzip und einige Besonderheiten hingewiesen sei. An einen im hiesigen Institut üblichen Kryostaten, in dem nach der Methode von SIMON Helium durch einmalige Expansion verflüssigt wurde, waren die Elektronenquelle und der Photoplattenbehälter für die Elektronenbeugungsaufnahmen angebaut. Die Beschleunigungsspannung war 50 kV. Durch eine Anodenblende (Durchmesser 50  $\mu$ ) und eine Objektträgerblende (20  $\mu$ ) wurde in einfachem Schattenwurf ein feiner Elektronenstrahl ausgeblendet. Die Objektträgerblende trug einen dünnen Kollodiumfilm als Schichtunterlage. Das Beugungsbild der

<sup>3</sup> BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

<sup>4</sup> BUCKEL, W., R. HILSCH u. A. SCHERTEL: Phys. Verh. **1**, 104 (1950).

<sup>5</sup> SCHERTEL, A.: Diss. Erlangen 1950.

Schicht wurde etwa 30 cm vom Objekt entfernt auf einer Perutz-Kontrastplatte aufgefangen. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 15 und 30 sec bei einem Anodenstrom von  $10 \mu\text{A}$ .

Unmittelbar neben der Objektblende war eine Quarzplatte mit aufgedampften Goldelektroden als Unterlage für die Widerstandsmessungen am Heliumgefäß des Kryostaten angeordnet. Die Schichtabmessungen betrugen dort  $1,4 \times 9 \text{ mm}$ . Die Schichtdicke lag meistens zwischen 200 und  $300 \text{ \AA}$ . Solche Schichten waren noch nicht zu dick für Beugungsaufnahmen mit 50 kV-Elektronen. Andererseits war daran bereits eine lichtinterferometrische Schichtdickenmessung nach TOLANSKI zur Errechnung des spezifischen Widerstandes der Schichten möglich.

Wegen der hohen auftretenden Schichtwiderstände wurde die Spannung an der Schicht in Kompensationsschaltung gemessen. Die Belastungsstromstärke betrug 20 oder  $100 \mu\text{A}$ . Der irreversible Widerstandsverlauf wurde, wie heute weithin üblich, durch isochrones stufenweises Tempern aufgenommen, d.h., an jedem Meßpunkt wurde die Temperatur 10 min lang festgehalten und am Ende dieser 10 min der elektrische Widerstand bestimmt. Die Temperatur wurde im Helium- und Wasserstoffbereich mit einem an mehreren Fixpunkten geeichten Thermoresistor gemessen, darüber mit einem Thermoelement. Für das verwendete Kupfer der Firma Schuchardt, München, war ein Reinheitsgrad von 99,993% angegeben. Das bei den meisten Versuchen als Störsubstanz dienende Siliziummonoxyd wurde sehr fein zermahlen, mit dem zerfeilten Kupfer innig vermischt und das Gemisch gleich danach ins Vakuum eingesetzt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von  $\text{SiO}$  sind in letzter Zeit eingehend untersucht und unter anderen von BREWER und EDWARDS<sup>6</sup> und GÜNTHER<sup>7</sup> beschrieben worden.

Alle wiedergegebenen Schichten wurden bei  $4^\circ \text{K}$  kondensiert. Die meisten enthalten die Störsubstanz im atomaren Mischungsverhältnis 1:5, d.h. in einer Konzentration von  $16\frac{2}{3}\%$ .

Um eine Fraktionierung des Gemisches bei der Verdampfung zu vermeiden, wurde das Pulver in kleinen Portionen aus einem Drehrohr auf das Wolframband gestreut und jede Portion einzeln vollständig verdampft<sup>8</sup>. Das Wolframband wurde jedesmal vorsichtig hochgeheizt, weil sonst das sehr hochschmelzende<sup>6</sup>  $\text{SiO}$  vom Wolframband wegsprang.

Das Vakuum in der Apparatur betrug, nachdem die Photoplatten über Nacht im Vakuum entgast und alle kühlbaren Teile auf  $90^\circ \text{K}$  gebracht waren, etwa  $10^{-6}$  Torr. Es sank bei Abkühlung durch flüssigen

<sup>6</sup> BREWER, L., u. R.K. EDWARDS: J. Phys. Chem. **58**, 351 (1954).

<sup>7</sup> GÜNTHER, K.-G.: Glastechn. Ber. **31**, 9 (1958).

<sup>8</sup> QUEISSER, H.-J.: Z. Physik **152**, 495 (1958).

Wasserstoff weiter ab. Diese Angaben betreffen den Druck an der zimmerwarmen Außenwand der Apparatur, an der die Penning-Vakuummesszelle saß. Im Innern

der kalten Abschirmbecher war das Vakuum sicher wesentlich besser.

In Fig. 1 und 2 sind Elektronenbeugungsdiagramme und das Widerstandsverhalten einer reinen Kupferschicht wiedergegeben. Die Beugungsaufnahmen zeigen das normale kubisch-flächenzentrierte Kupfergitter. Setzt man voraus, daß die Linienbreite nur durch den Korngrößeneffekt und die Apparatebreite (hier 0,08 mm) bestimmt ist, so läßt sich daraus eine Kristallitgröße von etwa 25 Å für die Schicht vor der Temperung berechnen. Nach dem Tempern auf 300° K ist die Kristallitgröße auf 50 Å angewachsen, und bei 400° K weiter auf 100 Å.

Der Widerstandsverlauf (Fig. 2) ist dem von MÖNCH und SANDER<sup>9</sup> gefundenen ähnlich. Im Gegensatz zu anderen Metallen<sup>2,10</sup> mit niedrigerem Schmelzpunkt ist Kupfer nach der Temperung auf Zimmertemperatur noch ziemlich stark gestört, was sich in einem

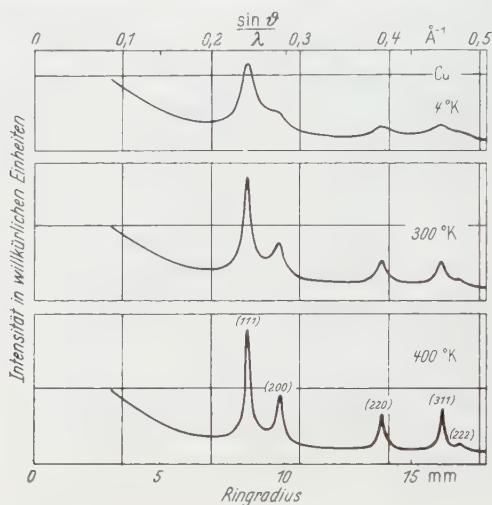


Fig. 1. Elektronenstreuungen einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht vor und nach Temperung auf 300 bzw. 400° K. Die Intensität wurde durch Photometrierung der Beugungsaufnahmen und Korrektur entsprechend der Schwarzungskurve der verwendeten Platten gewonnen. Der Abszissenmaßstab  $\sin \theta / \lambda$  wurde an Hand der Aufnahme bei 400° K durch Einsetzen der Gitterkonstante für Kupfer geeicht, zugleich für alle weiteren Aufnahmen. Der Umrechnungsfaktor  $\frac{\sin \theta / \lambda}{r}$  beträgt danach  $0,0282 \text{ Å}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ . Schichtdicke etwa 150 Å

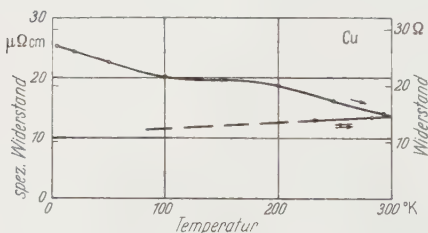


Fig. 2. Elektrischer Widerstand einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht.  $\rightarrow$  irreversibler Verlauf beim Tempern,  $\leftarrow$  reversibler Verlauf beim Wiederabkühlen. Schichtdicke 600 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

hohen Restwiderstand und einer entsprechenden Linienbreite der Beugungsaufnahmen äußert. Wie RASOR<sup>11</sup> zeigte, ist der Restwiderstand von

<sup>9</sup> MÖNCH, W. u. W. SANDER: Demnächst in Z. Physik.

<sup>10</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

<sup>11</sup> RASOR, N. S.: Thesis Cleveland/Ohio, Case Institute of Technology, 1955. — Phys. Rev. **98**, 1555 (1955).

bei etwa 20° K aufgedampften Kupferschichten erst nach Temperung auf 550° K weitgehend ausgeheilt\*.

Der Einfluß einer gleichzeitigen Kondensation von SiO ist für verschiedene Konzentrationen (9 und 16 At.-%) in Fig. 3 und 4 dargestellt. Der Zusatz von 9 At.-% SiO bewirkt eine merkliche Verbreiterung der Beugungsringe (Fig. 3 b). Noch immer sind jedoch die Linien (220) und (311) deutlich getrennt sichtbar. Entsprechend der Linienverbreiterung wird ein stark erhöhter Widerstand beobachtet (Fig. 4, Kurve b).

Ein Zusatz von 16 At.-% SiO verhindert die Kristallisation des Kupfers so weitgehend, daß die Linien (220) und (311) nicht mehr getrennt zu erkennen sind (Fig. 3 c); auch nicht bei subjektiver Betrachtung der Originalplatte. Die Halbwertsbreite des (111)-Maximums beträgt bei diesen Schichten vor der Temperung 2,1 mm. Zu ihrer Bestimmung wurde die in der Linie enthaltene (200) - Interferenz (vgl. Fig. 1) durch Symmetriebetrachtungen eliminiert<sup>13</sup>.

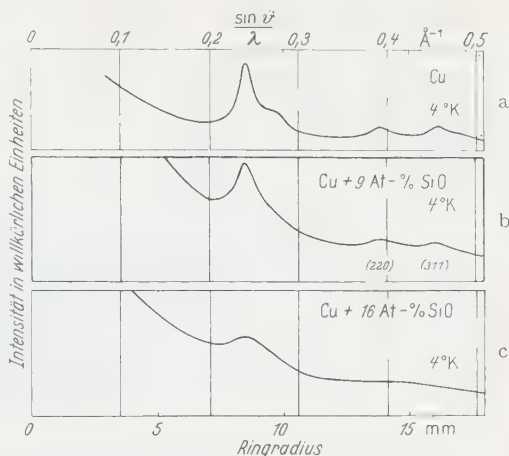


Fig. 3 a—c. Elektronenstreuungen von Kupferschichten mit verschiedenem SiO-Gehalt direkt nach dem Aufdampfen bei 4° K. Schichtdicken: a 150 Å, b 100 Å, c 250 Å

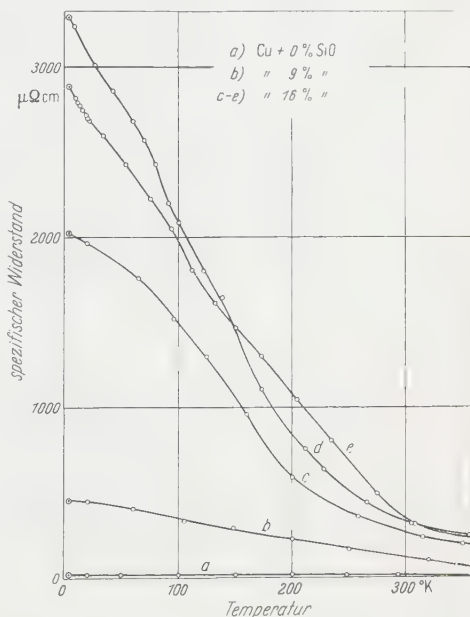


Fig. 4. Irreversibler Verlauf des spezifischen Widerstandes von Kupferschichten mit verschiedenem SiO-Gehalt. Die Schichtdicken lagen zwischen 100 und 300 Å

\* KEITH<sup>12</sup> beobachtete in einem Glaskryostaten an Kupferschichten, die allerdings bei 90° K aufgedampft waren, schon nach der Temperung auf Zimmertemperatur scharfe Röntgeninterferenzen.

<sup>12</sup> KEITH, H. D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 180 (1956).

<sup>13</sup> GERMER, L. H., u. A. H. WHITE: Phys. Rev. **60**, 447 (1941).

Berechnet man daraus nach v. LAUE rein formal die Kristallitgröße, so ergibt sich diese zu etwa  $7 \text{ \AA}$ , d.h. etwa dem Doppelten der Gitterkonstanten von Kupfer. Von einem auch nur über kleine Bereiche gutausgebildeten Kristallgitter kann hier also kaum noch gesprochen werden.

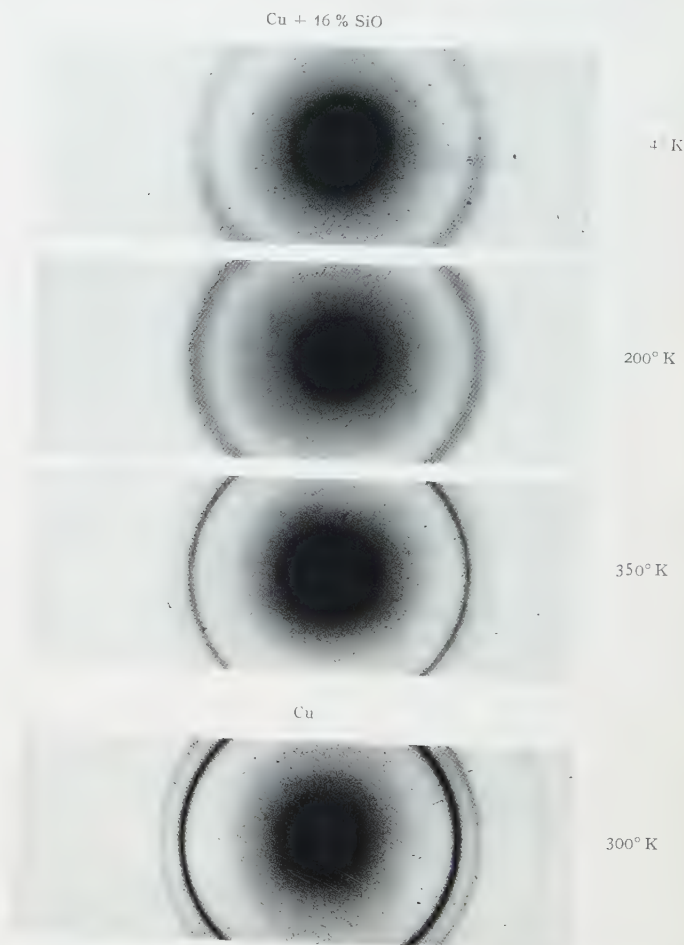


Fig. 5. Elektronenbeugungsaufnahmen an einer bei  $4^\circ \text{ K}$  aufgedampften Kupferschicht mit einem Zusatz von 16 At-% SiO, direkt nach dem Aufdampfen und nach Temperung auf die eingetragenen Temperaturen. Darunter zum Vergleich Elektronenbeugungsaufnahme an einer bei  $4^\circ \text{ K}$  aufgedampften reinen Kupferschicht nach Temperung auf Zimmertemperatur

Auch der Widerstand dieser Schichten ist noch weiter erhöht (Fig. 4, Kurven c bis e). Hier tritt von Schicht zu Schicht eine gewisse Streuung ein, deren Größe durch die Wiedergabe von drei Meßkurven aus einer größeren Anzahl von aufgenommenen angedeutet wird.

Diese Streuung in den Widerstandswerten ist nicht verwunderlich: Es zeigte sich nämlich, daß zur Erzielung der starken Gitterstörung die Substanz beim Verdampfen nicht zu stark erhitzt werden durfte. Bei der Herstellung der gezeigten Schichten wurde das Wolframband auf etwa  $1700^{\circ}\text{C}$  gebracht. Wenn dagegen die Substanz bei über  $2000^{\circ}\text{C}$  verdampft wurde, waren auch bei 16 At-% SiO-Zusatz die erwähnten Beugungslinien deutlich getrennt, und der Widerstand war noch niedriger als bei einer Schicht mit 9 At-% SiO. Der genaue Zusammenhang zwischen den Schichteigenschaften und der Verdampfungstemperatur wurde nicht weiter untersucht. Es zeigte sich jedoch bei allen (insgesamt neun) mit einer Wolframbandtemperatur von etwa  $1700^{\circ}\text{C}$  aufgedampften Schichten mit 16 At-% SiO-Zusatz das hier gezeigte verwaschene Beugungsbild und der gegenüber massivem Kupfer bei Zimmertemperatur etwa 1500fach erhöhte spezifische Widerstand.

Auf den deutlichen Unterschied zwischen 9 und 16 At-% SiO-Zusatz ist deshalb noch besonders hinzuweisen, weil er beweist, daß nicht irgendwelche mit der Aufdampfmethode zusammenhängenden unkontrollierbaren Einflüsse die wiedergegebenen extremen Störungen verursachen, sondern wirklich der hohe SiO-Gehalt dafür verantwortlich ist.

Da die besonders stark gestörten Schichten hier vor allem interessieren, ist deren Tempverhalten eingehend untersucht worden. Fig. 5 zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen an einer Kupferschicht mit 16 At-% SiO-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen, darunter zum Vergleich eine Aufnahme an reinem Kupfer nach Erwärmen auf Zimmertemperatur. Die aus Fig. 5 gewonnenen Intensitätskurven für drei Temperaturen zeigt Fig. 6. Nach Temperung auf Zimmertemperatur entspricht die Linienbreite erst dem Zustand, der bei reinem Kupfer direkt nach dem Aufdampfen bei  $4^{\circ}\text{K}$  vorliegt.

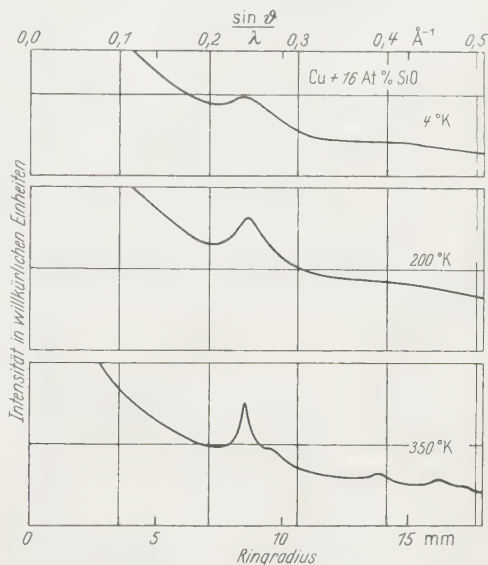


Fig. 6. Intensitätskurven der in Fig. 5 wiedergegebenen Elektronenbeugungsaufnahmen einer Schicht mit 16 At-% SiO. Schichtdicke 250 Å

Das Temperverhalten des Widerstandes einer solchen Schicht zeigt Fig. 7. Von 20, 150 und 360° K aus wurde die Schicht noch einmal auf 2° K (abgepumptes Helium) abgekühlt. Der dabei gemessene reversible ( $\rightleftharpoons$ ) Widerstandsverlauf ist ebenfalls in die Figur eingetragen. In allen drei Fällen steigt der Widerstand zu tiefen Temperaturen hin wieder

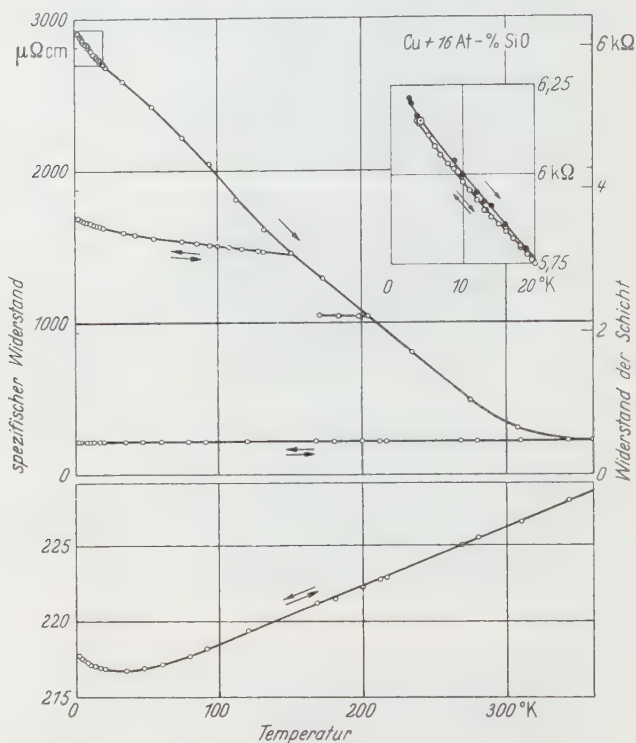


Fig. 7. Widerstandsverlauf einer bei 4° K aufgedampften Kupferschicht mit einem Zusatz von 16 At-% SiO.  $\rightarrow$  irreversibler Abfall beim erstmaligen Erwärmen,  $\rightleftharpoons$  reversible Verläufe beim Wiederabkühlen. Im unteren Teil der Figur ist der Widerstandsverlauf nach Tempern auf 360° K in vergrößertem Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Der Widerstandsverlauf unterhalb 20° K ist ebenfalls in vergrößertem Maßstab im rechten oberen Teil der Figur herausgezeichnet. Dort bedeuten  $\bullet \bullet \bullet$  Werte beim ersten Erwärmen,  $\circ \circ \circ$  Werte beim Wiederabkühlen. Schichtdicke 300 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

an. Nach Erwärmung auf 360° K tritt dieser Anstieg erst bei sehr tiefen Temperaturen auf, was im unteren Teil der Fig. 7 in vergrößertem Maßstab dargestellt ist. Der Widerstandsverlauf unterhalb 20° K ist im rechten oberen Teil der Fig. 7 ebenfalls vergrößert dargestellt. Die reversible Abkühlungskurve nach Erwärmen auf 20° K fällt fast mit der ursprünglichen Temperkurve zusammen.

Der negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes beim Abkühlen wurde bei allen nach dem beschriebenen Verfahren mit 16 At-%

SiO aufgedampften Schichten nachgewiesen. Mit seiner Deutung werden wir uns in § 3 vor allem zu beschäftigen haben.

Eine Stromabhängigkeit des Widerstandes, wie sie manchmal im Zusammenhang mit negativen Temperaturkoeffizienten anderer Schichten berichtet wurde<sup>14-16</sup>, konnte im Bereich von 10 bis 200  $\mu\text{A}$  nicht gefunden werden.

Um zu zeigen, daß die beobachtete starke Störung (breite Beugungsringe, hoher Widerstand usw.) nicht von Besonderheiten des Kupfers abhängt, z. B. dessen leichter Oxydierbarkeit, wurde auch Silber mit einem Zusatz von 16 At-% SiO untersucht. Es zeigten sich dieselben Elektronenbeugungsbilder (mit der Gitterkonstante des Silbers) und derselbe irreversible und reversible Widerstandsverlauf (Fig. 8). Der einzige Unterschied ist, daß der Widerstand oberhalb Zimmertemperatur wieder zunimmt. Dies tritt auch bei dünnen Schichten aus reinem Silber auf<sup>17,18</sup> und wird dort stets auf ein Aufreißen der Schicht und Inselbildung zurückgeführt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben dies bestätigt<sup>19,20</sup>. Silber neigt zu dieser Inselbildung viel mehr als Kupfer.

Neben SiO als Störsubstanz sind auch andere Zusätze versucht worden. Fig. 9 gibt zum Vergleich die Beugungsaufnahmen an Schichten wieder, bei denen 16 At-%  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw. 16 At-% LiF mitverdampft wurden. Man sieht, daß diese beiden Substanzen die Kristallisation nicht so

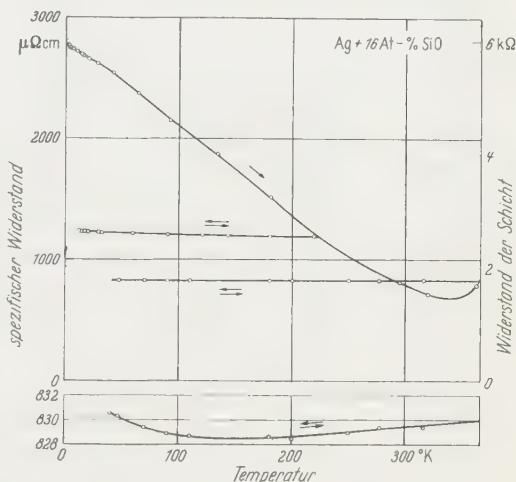


Fig. 8. Widerstandsverlauf einer Silberschicht mit 16 At-% SiO-Gehalt. → irreversibler Abfall beim erstmaligen Erwärmen, ⇌ reversible Verläufe beim Wiederabkühlen. Im unteren Teil der Figur ist der Widerstandsverlauf nach Tempern auf 360° K in vergrößertem Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Schichtdicke 300 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

<sup>14</sup> IITERBEEK, A. VAN, R. LAMBEIR, B. FRANKEN, G. J. VAN DEN BERG u. D. A. LOCKHORST: *Physica*, Haag **18**, 137 (1952).

<sup>15</sup> MOSTOVETCH, N.: *Ann. de Phys.* **8**, 61 (1953).

<sup>16</sup> GINZBURG, N. I., u. A. M. POLYAKOV: *Ž. tech. Fiz.* **28**, 1029 (1958).

<sup>17</sup> HAMBURGER, L., u. W. REINDERS: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **50**, 441 (1931).

<sup>18</sup> SUHRMANN, R., u. W. BERNDT: *Z. Physik* **115**, 17 (1940).

<sup>19</sup> SENETT, R. S., u. G. D. SCOTT: *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, 203 (1950).

<sup>20</sup> HANSZEN, K. J.: *Z. Physik* **150**, 527 (1958).

stark hemmen wie  $\text{SiO}$ . Entsprechend sind auch die Widerstände wesentlich niedriger. Bei  $4^\circ \text{K}$  betrug der spezifische Widerstand der  $\text{LiF}$ -haltigen Schicht rund  $600 \mu\Omega \text{ cm}$ , der einer mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufgedampften nur  $100 \mu\Omega \text{ cm}$ .

Die geringe Wirksamkeit des  $\text{LiF}$  könnte darauf zurückzuführen sein, daß  $\text{LiF}$  im Gegensatz zu dem amorph aufwachsenden  $\text{SiO}$ <sup>6, 21</sup> selbst eine starke Kristallisationstendenz hat und dadurch mehr zur Ausscheidung neigt. Einen ähnlichen Fall hat QUEISSER<sup>8</sup> beschrieben und diskutiert.

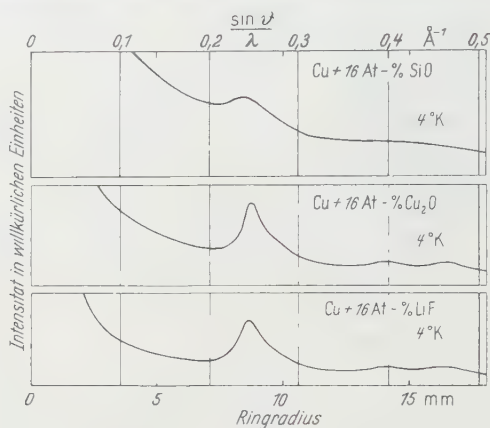


Fig. 9. Elektronenbeugungsaufnahmen an Kupferschichten unmittelbar nach der Kondensation mit 16 At-%  $\text{SiO}$ , 16 At-%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 16 At-%  $\text{LiF}$

Die Ergebnisse mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  schließen einen nennenswerten Einfluß eines etwa vorhandenen Sauerstoffgehaltes im Kupfer auf unsere Versuche aus.

### § 3. Diskussion der Ergebnisse

Die Breite der Interferenzringe zeigt, daß durch gleichzeitige Kondensation von 16 At-%  $\text{SiO}$  die Kristallisation des Kupfers weitgehend verhindert werden kann. Die erhaltenen Beugungsdiagramme sind ähnlich verwaschen, wie man sie an Metallschmelzen<sup>22</sup> beobachtet. Unsere stark gestörten Schichten scheinen also so feinkristallin zu sein, daß wie in Schmelzen nur noch eine Nahordnung in den Schichten vorliegt. Ähnlich verbreiterte Interferenzringe erhielten KIRCHNER und RAETHER<sup>23, 24</sup> bei Reflexionsbeugungsaufnahmen an Goldschichten und KRAUSE<sup>25</sup> an einer polierten Zinnoberfläche. Auch sie deuteten dies

<sup>21</sup> GELLER, S., u. C.D. THURMOND: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5285 (1955).

<sup>22</sup> RICHTER, H., G. BREITLING u. F. HERRE: Naturwiss. **44**, 109 (1957).

<sup>23</sup> KIRCHNER, F.: Ergebn. exakt. Naturw. **11**, 64 (1932), Abb. 40.

<sup>24</sup> RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 54 (1951) (S. 88).

<sup>25</sup> KRAUSE, R.: Wissensch. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig **3**, 405 (1953/54).

mit dem Vorhandensein nur extrem feiner Kristallite in der Nähe der Oberfläche.

Bei der Diskussion der Widerstandsmessungen sind drei besonders charakteristische Befunde zu deuten: 1. der hohe spezifische Widerstand unmittelbar nach der Kondensation, 2. der starke irreversible Widerstandsabfall beim Tempern und 3. der negative Temperaturkoeffizient bei reversiblen Abkühlungsversuchen.

Es liegt nahe, für den hohen Widerstand vor dem Tempern die Streuung der Elektronen an den vielen Korngrenzen der winzigen Kristallite verantwortlich zu machen. Berechnet man jedoch unter Beibehaltung der im kompakten Kupfer vorhandenen Konzentration von einem freien Elektron pro Atom (Masse = Vakuummasse) aus dem hohen spezifischen Widerstand von etwa  $3000 \mu\Omega\text{cm}$  eine mittlere freie Weglänge, so ergibt sich ein Wert von  $0,2 \text{ \AA}$ . Das ist weniger als  $1/10$  der Gitterkonstante des Kupfers. Der beobachtete hohe Widerstand ist also durch einen Weglängeneffekt allein nicht zu erklären.

Auch eine starke Veränderung der Elektronenkonzentration ist nach orientierenden Untersuchungen des Hall-Effektes an einer mit 16 At-% SiO gestörten Schicht nicht anzunehmen.

Der hohe Widerstand solcher Schichten kann also nicht allein auf veränderten Substanzeigenschaften wie Konzentration und Beweglichkeit der Elektronen beruhen. Vor allem aber deutet auch der negative Temperaturkoeffizient auf eine andere Vorstellung hin. Negative Temperaturkoeffizienten von Schichtwiderständen sind mehrfach beobachtet worden, z. B. an kathodenzerstäubten Schichten von Dicken bis zu  $2000 \text{ \AA}$ <sup>26, 27</sup>, die bekanntlich stets Gas eingeschlossen enthalten, und an sehr dünnen Aufdampfschichten<sup>14-18, 26, 28, 29</sup>, für deren geringe Dicke der elektrische Widerstand von stets mehr als  $10^4 \Omega$  einen Anhaltspunkt gibt. Solche besonders dünnen Schichten bestehen meist aus einzelnen Bereichen, die durch Risse getrennt sind. Diese Risse stellen einen Potentialwall dar, der von den Elektronen entweder durchtunnelt oder mit Hilfe einer thermisch aufzubringenden Austrittsarbeit überwunden werden muß, was beides zu einer Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im beobachteten Sinne führt. Ausführliche Rechnungen dazu hat z. B. DARMOIS<sup>30</sup> für die extrem dünnen Schichten von MOSTOVETCH<sup>15</sup> angestellt.

<sup>26</sup> KRAMER, J., u. H. ZAHN: Naturwiss. **20**, 792 (1932). — Ann. d. Phys. **19**, 37 (1934).

<sup>27</sup> ITTERBEEK, A. VAN, et al.: Nature, Lond. **156**, 634 (1945); **158**, 100 (1946). — Physica, Haag **15**, 433 (1949); **16**, 907 (1950); **20**, 1 (1954).

<sup>28</sup> SUHRMANN, R., u. W. BERNDT: Naturwiss. **25**, 457 (1937).

<sup>29</sup> SUHRMANN, R., u. H. SCHNACKENBERG: Z. Physik **119**, 287 (1942).

<sup>30</sup> DARMOIS, G.: C. R. Acad. Sci. Paris **243**, 241 (1956). — J. Phys. Radium **17**, 211 (1956).

Eine nach diesen Befunden naheliegende Deutung für das Verhalten unserer Schichten ist es, anzunehmen, daß hier das SiO isolierende Trennschichten bildet. Bei der zunächst fast homogenen Verteilung des SiO ist es natürlich nur ein grobes Modell, hier von „Trennschichten“ zu sprechen. Der negative Temperaturkoeffizient würde dann auf dem Durchtritt der Elektronen durch diese SiO-Trennschichten beruhen. Auch der besonders hohe Widerstand ist in diesem Bild gut zu verstehen.

Allerdings würde man in diesem Bild zunächst erwarten, daß beim Tempern mit dem Wachsen der Kupferkristallite (Beugungsdiagramme) auch die Trennschichten dicker werden, und der Widerstand auf diese Weise zunimmt. Ein solches Verhalten hat HAMPE<sup>31</sup> elektronenmikroskopisch an SiO<sub>2</sub>-Schichten mit eingelagerten Goldkolloiden beobachtet. Bei den geringen SiO-Zusätzen unserer Schichten können die in den Korngrenzen zwischen den kleinen Kupferkristalliten liegenden SiO-Häutchen nur sehr dünn, unter Umständen monomolekular, sein. Durch die Rekristallisation beim Tempern wird die Zahl der Korngrenzen geringer, und das Kupfer schiebt dabei das SiO in kleine Bereiche zusammen. So wäre zu verstehen, daß der Widerstand nach dem Tempern mehr und mehr durch die metallischen Eigenschaften des Kupfers selbst bestimmt wird, und zum Schluß nur noch ein kleiner Anteil SiO-haltiger Korngrenzen zwischen großen Metallbereichen die kleine Aufkrümmung der reversiblen Widerstandskurve bei tiefer Temperatur verursacht\*.

Durch dieses Modell sind alle beobachteten Erscheinungen — hoher Widerstand, Tempereigenschaften und negative Temperaturkoeffizienten — erklärbar. Ob der Durchgang der Elektronen durch die SiO-behafteten Korngrenzen mehr durch den Tunneleffekt oder mehr durch einen mit Austrittspotentialen arbeitenden Halbleitermechanismus, ähnlich dem von DARMOIS<sup>30</sup> vorgeschlagenen, bestimmt wird, läßt sich schwer entscheiden. Eine Deutung, wie sie GORTER<sup>33</sup> für die Messungen von VAN ITTERBEEK u. Mitarb.<sup>14, 27</sup> an sehr dünnen Eisen- und Nickelschichten wegen der Form der dort beobachteten Stromabhängigkeit des Widerstandes versuchte, braucht hier nicht in Erwägung gezogen zu werden, da eine Stromabhängigkeit des elektrischen Widerstandes hier nicht nachzuweisen war.

Der positive „metallische“ Temperaturkoeffizient im linearen Teil der Abkühlungskurve von 360° K (Fig. 7) entspricht unter formaler

\* Der Widerstandsverlauf bei den ausgetemperten Schichten erinnert auch an die mehrfach bei tiefen Temperaturen beobachteten Widerstandsminima, die mit Streuprozessen an bestimmten gelösten Störsubstanzen in Zusammenhang gebracht werden<sup>32</sup>.

<sup>31</sup> HAMPE, W.: Z. Physik **152**, 470, 476 (1958).

<sup>32</sup> MACDONALD, D. K. C.: Handbuch der Physik, Bd. XIV. 1956.

<sup>33</sup> GORTER, C. J.: Physica, Haag **17**, 777 (1951).

Zugrundelegung der Matthiessen-Regel<sup>34, 35</sup> einer „effektiven Schichtdicke“, die viermal kleiner als die nach TOLANSKI gemessene ist. Dies zeigt, wie sehr die Strombahnen auch nach der Temperung auf 360° K noch eingengt sind.

#### § 4. Kupferschichten mit Eisenzusatz

Wie wir sahen, beruhte der hohe Widerstand der in § 2 und 3 beschriebenen Schichten auf der Wirkung isolierender SiO-Häutchen in den Kupferschichten. Erzeugt man dagegen Schichten mit einem metallischen Zusatz, so kann man erwarten, daß der Widerstand dort im wesentlichen nur durch Streuung der Elektronen an den Fremdatomen und den Gitterstörungen erhöht wird. Ein Beispiel dafür sollen Kupferschichten mit einem Zusatz von Eisen bilden. Sie interessierten auch wegen der direkten Vergleichsmöglichkeit zu Widerstandsmessungen an massiven Legierungen im Konzentrationsbereich der festen Lösung des Eisens im Kupfer.

Fig. 10 zeigt den Widerstandsverlauf für eine bei 4° K aufgedampfte Kupferschicht mit 16 At-% Eisenzusatz.

Der Widerstand ist viel kleiner als bei den SiO-haltigen Schichten und tempert nur wenig aus. Auf die Wiedergabe der Elektronenbeugungsaufnahmen wurde hier verzichtet. Die Beugungslinien sind etwas weniger verbreitert als bei den Schichten mit 9 At-% SiO.

Hier bietet sich nun die Möglichkeit, abzuschätzen, welche Widerstandserhöhung zu erwarten wäre, wenn man annimmt, daß das Eisen atomar im Kupfer verteilt ist und somit jedes Eisenatom ein Streuzentrum für Elektronen bildet. Eine solche atomare Verteilung liegt bei stark verdünnten Legierungen, sog. festen Lösungen, vor. Für eine feste Eisen-Lösung in Kupfer geben PAWLEK und REICHEL<sup>34-36</sup> eine prozentuale Widerstandserhöhung  $\Delta\rho/c$  von 9,3  $\mu\Omega$  cm/At-% an. Dieser Wert gilt zwar nur für kleine Konzentrationen, die die Elektronenkonzentration des Kupfers noch nicht beeinflussen. Extrapoliert man trotzdem diese Messungen versuchsshalber linear auf unsere Konzentration, so

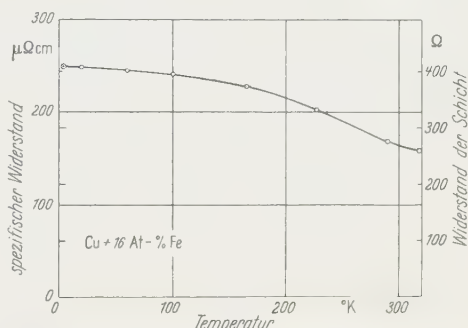


Fig. 10. Irreversibler Widerstandsverlauf einer bei 4° K aufgedampften Schicht aus Kupfer und Eisen im atomaren Mischungsverhältnis 5:1. Schichtdicke 400 Å, Breite 1,4 mm, Länge 9 mm

<sup>34</sup> PAWLEK, F., u. K. REICHEL: Z. Metallkde **47**, 347 (1956).

<sup>35</sup> KAYSER, O., F. PAWLEK u. K. REICHEL: Metall **8**, 532 (1954).

<sup>36</sup> Vgl. auch VASSEL, C.R.: J. Phys. Chem. Solids **7**, 90 (1958).

ergibt sich eine spezifische Widerstandserhöhung von  $155 \mu\Omega \text{ cm}$ . In unseren Schichten kommt zu der Streuung an den Eisenatomen noch die Streuung an physikalischen Gitterfehlern hinzu. Diese bewirkten schon beim reinen Kupfer vor der Temperung einen spezifischen Widerstand von  $25 \mu\Omega \text{ cm}$ . Hier ist entsprechend den Beugungsdiagrammen etwas mehr anzunehmen. Daß man allein mit der Extrapolation der Legierungsmessungen schon ungefähr in die Größenordnung des gemessenen Widerstandes ( $250 \mu\Omega \text{ cm}$ ) der eisenhaltigen Kupferschicht kommt, zeigt, daß die abschreckende Kondensation offenbar eine Methode zur Herstellung erzwungener fester Lösungen hoher Konzentration ist. Nach <sup>34</sup> sind im thermischen Gleichgewicht bei  $20^\circ \text{ C}$  nur 0,16 At-% Eisen in Kupfer löslich, bei tieferer Temperatur noch wesentlich weniger.

Die geringe Widerstandsabnahme (Fig. 10) zeigt, daß beim Tempern neben der Ausheilung von Gitterfehlern nur langsam das Eisen aus der Lösung ausgeschieden wird.

Herrn Prof. Dr. R. HILSCH bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Hinweise sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W. BUCKEL danke ich für sein unermüdliches Interesse und viele hilfreiche Diskussionen. Herrn J. FORTMANN habe ich für die Ausführung der Hall-Effektmessungen zu danken.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

## **Messung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Silizium I-, Silizium II- sowie einiger Chlor I- und Chlor II-Linien**

Von  
PETER HEY\*

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Juli 1959)

In einen wandstabilisierten Lichtbogen wird HCl-Gas eingeblasen. Das erhaltene Spektrum gestattet die Messung der Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Chlor-Linien. Diese werden benutzt, um in einem mit  $\text{SiCl}_4$  beschickten Bogen Übergangswahrscheinlichkeiten von Si I- und Si II-Linien zu ermitteln. Siliziumlinien höherer Ionisationsstufen ließen sich in dem benutzten Lichtbogen nicht anregen.

### **A. Experimentelle Möglichkeiten für die Messung absoluter Übergangswahrscheinlichkeiten von Silizium-Linien**

Der hohe Siedepunkt des Siliziums ( $2630^\circ\text{C}$ ) und die Höhe der ersten Anregungsstufen von Si I schließen die Verwendung des Kingschen Ofens für Absorptionsmessungen aus. Dagegen genügen die Temperaturen in der Achse eines Hochstrom-Kohlebogens, um eingebrachtes Silizium oder Siliziumdioxid zu verflüchtigen, höhere Niveaus anzuregen und Siliziumatome zu ionisieren. Es wurde daher versucht, sehr fein gemahlenes Silizium bzw. Siliziumdioxid (Sdp.:  $2230^\circ\text{C}$ ) mit Hilfe eines Führungsgases in bekanntem Mischungsverhältnis tangential in die Mitte eines wandstabilisierten Lichtbogens einzublasen und die Spektrallinien in Emission zu vermessen. Jedoch zeigte sich, daß der Gasstrom für eine gleichmäßige Pulverzufuhr sehr stark sein mußte, und daß infolgedessen die Silizium-Linien im Spektrum des Führungsgases untergingen.

Daraufhin wurden die gasförmigen und leicht flüchtigen Verbindungen des Siliziums auf ihre Verwendbarkeit zur Erzeugung von Silizium-Emissionsspektren untersucht. Sehr geeignet wäre hier das  $\text{SiH}_4$  (Sdp.:  $-112,1^\circ\text{C}$ ), da es direkt in den Bogen eingeblasen werden könnte und außerdem eine Temperaturbestimmung des Plasmas über die Wasserstofflinien ermöglichen würde. Jedoch ist  $\text{SiH}_4$  schwierig rein herzustellen und zu handhaben, weil es sich an der Luft und bei Gegenwart von Feuchtigkeit explosionsartig zersetzt.

\* Die Arbeit wurde von der General Electric, Research Laboratory, Schenectady, N.Y., USA in großzügiger Weise unterstützt.

Dagegen lassen sich die leicht flüchtigen Halogenverbindungen des Siliziums weitaus besser und ungefährlicher verwenden. Als besonders geeignet erschien das  $\text{SiCl}_4$  (Sdp.:  $57,6^\circ \text{C}$ ), das von der E. Merck AG, Darmstadt, industriell hergestellt wird. Da der Dampfdruck von  $\text{SiCl}_4$  bei  $20^\circ \text{C}$  etwa 200 Torr beträgt, wurde versucht, die Anregung in einem Hochstrom-Entladungsrohr vorzunehmen, mit dem sich bei Impulsbetrieb<sup>1</sup> noch höhere Temperaturen als im Bogen erzielen lassen. Eine zeitliche Auflösung der so erhaltenen Spektren (ein Drehspiegel führte das Entladungsleuchten über den Spektrographenspalt) zeigte jedoch, daß sich die stöchiometrische Zusammensetzung des Plasmas während der Entladungsdauer veränderte: die Teilchendichte der Siliziumatome nahm rasch ab. Abschätzungen über die Diffusionsprozesse im Plasma<sup>2</sup> ergaben, daß die Siliziumatome bei den gewählten Verhältnissen während der Entladungsdauer mehrmals von der Mitte des Rohres an die Wand gelangen können, von wo sie wegen Kondensation an der kalten Rohrwand jedoch anscheinend nicht mehr reflektiert werden. Daher ließ sich ein stationärer Zustand, der für Intensitätsmessungen erforderlich ist, nicht erreichen.

Als endgültige Lösung bot sich schließlich die Anregung der Siliziumlinien im wandstabilisierten Scheibenbogen<sup>3</sup> an, in den bei etwa  $60^\circ \text{C}$   $\text{SiCl}_4$ -Dampf unter geringem Überdruck eingeblasen wurde. Bei Kenntnis der Bogentemperatur, die aus Chlor-Linien ermittelt werden konnte, ließen sich die Teilchendichten berechnen. Da aber keine Daten für die Übergangswahrscheinlichkeiten von Chlor-Linien vorlagen, mußten diese in einem Vorversuch bestimmt werden.

## B. Messung der Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Cl I- und Cl II-Linien

**1. Experimenteller Teil.** *Die Lichtquelle.* Die Anregung der Chlor-Linien erfolgte im wandstabilisierten Scheibenbogen, in den  $\text{HCl}$ -Gas eingeblasen wurde. Der Lichtbogen brennt zwischen zwei axial durchbohrten Kohlen in einem 5 mm weiten und 45 mm langen Kanal, der von aufeinandergelegten Kupferplatten gebildet wird, die in der Mitte mit einer Bohrung versehen und durch Pertinaxringe gegeneinander isoliert sind. Der mittlere Isolationsring ist mit einer tangentialen Bohrung sowie einem Rohransatz versehen, durch den die Zufuhr des  $\text{HCl}$ -Gases erfolgte.

Chlorwasserstoff wurde wahlweise einer Bombe mit technischem  $\text{HCl}$ -Gas oder einem mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickten Kippischen Apparat

<sup>1</sup> WULFF, H.: Z. Physik **150**, 614 (1957).

<sup>2</sup> CHAPMAN, S., u. T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge: University Press 1953.

<sup>3</sup> Siehe z. B. RICHTER, J.: Z. Physik **151**, 114 (1958).

entnommen und unter leichtem Überdruck in den Bogen eingeblasen. Ein 600 V-Umformer lieferte den nötigen Gleichstrom, der bei den einzelnen Aufnahmen von 48 bis 77 Amp variiert wurde. Da die entstehende Wärme im Gegensatz zu wassergekühlten Scheibenbögen hier von den Kupferplatten aufgenommen werden mußte, war die Brenndauer auf etwa 15 sec beschränkt. Um eine definierte Länge der leuchtenden Säule zu erhalten, wurde an den äußeren Enden der Kohle-Elektroden Preßluft eingeblasen, so daß die heißen Gase zwischen den Endplatten des Bogenkanals und den inneren Enden der Kohlen zur Seite gepreßt wurden. Örtliche Verschiebungen der Bogensäule und wesentliche Stromschwankungen traten nicht auf. Die Beobachtung erfolgte end-on durch eine axiale Elektrodenbohrung. Als Länge der leuchtenden Säule wurde der Mittelwert zwischen Elektrodenabstand und Kanallänge angenommen.

*Die Messung der Linienintensitäten.* Zur spektralen Zerlegung diente ein Glasprismen-Spektrograph mit einer Dispersion von 29,3 bzw. 4,2 Å/mm bei 6400 bzw. 3800 Å. Die Mitte der Bogenachse wurde über einen Umlenkspiegel mittels eines Achromaten auf den Spektrographenspalt etwa 2,5fach vergrößert abgebildet.

Unmittelbar vor der Abbildungslinse befand sich eine Kreisblende ( $\varnothing = 5,4$  mm), die den Öffnungswinkel des Bogens auf 1:100 herabsetzte, damit nur Licht aus der nächsten Umgebung der Bogenachse auf die Mitte des Spaltes gelangen konnte. Die Aufnahmen erfolgten mit einer Belichtungszeit von  $\frac{1}{2}$ –1 sec auf Hauff-Pancrosin-Platten 17/10° DIN. Entwicklungsdaten: 10 min in Agfa-Rodinal, Verdünnung 1:50, bei 18° C. Zusammen mit je drei HCl-Spektren wurden zwei Normalstrahlerkontinua von einem Eulerschen Kohlebogen<sup>4</sup> und mit Hilfe eines Platinstufenfilters spektral zerlegte Intensitätsmarken mit jeweils der gleichen Belichtungszeit aufgenommen. Die Einblendung des Normalstrahlers, dessen Anodenkrater in gleicher Entfernung vom Spiegel stand wie der Bogenmittelpunkt, erfolgte durch Drehung des Umlenkspiegels um 90°. Um Normalstrahler- und Linien-Intensitäten von gleicher Größenordnung zu erhalten, mußte bei Aufnahmen des Normalstrahlers der Öffnungswinkel, d.h. die Blende, in bekanntem Maße vergrößert werden.

Zur Kontrolle wurde der Bogen bei einigen Platten mit einer Filterkombination abgeschwächt und Normalstrahler sowie Bogen mit gleichem Öffnungswinkel aufgenommen. — Als Lichtquelle für die Erzeugung der Intensitätsmarken diente ebenfalls der Normalstrahler, dessen Anodenkrater mit einem Achromaten stark vergrößert auf den Spektrographenspalt abgebildet wurde. Unmittelbar vor dem Spalt stand das Platinstufenfilter. Bei den Stufenaufnahmen mußte die Spaltbreite etwa viermal größer als beim Bogen gewählt werden, um den richtigen Intensitätsbereich zu überstreichen.

**2. Theoretischer Teil.** Im Falle optisch dünner Schicht ist die Einsteinsche Emissions-Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{nm}$  einer Spektrallinie der Wellenlänge  $\lambda$  über die Beziehung

$$I_{nm} = \int I_{\lambda} d\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda} l A_{nm} N_m(T) \quad (1)$$

<sup>4</sup> EULER, J.: Ann. Phys. (6), **11**, 203 (1953); **14** (1954).

mit der Linien-Intensität  $I_{nm}$  (in  $\text{erg sec}^{-1} \text{rad}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) verknüpft. Hierbei sind:  $l$  die Länge der leuchtenden Säule,  $h, c, k$  die bekannten Naturkonstanten und  $N_m$  die Anzahl der Teilchen pro  $\text{cm}^3$  im oberen Quantenzustand  $m$ , die sich nach der Boltzmann-Formel aus der Dichte  $n_r$  aller Teilchen der betreffenden Ionisationsstufe  $r$ , der Plasmatemperatur  $T$  der Zustandssumme  $u_r$ , dem statistischen Gewicht  $g_m$  und der Anregungsenergie  $E_m$  (in erg) des oberen Quantenzustandes ergibt.

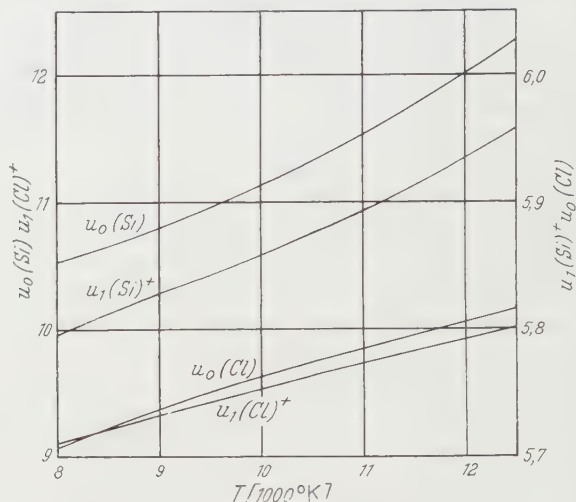


Fig. 1. Zustandssummen von Cl, Cl<sup>+</sup>, Si und Si<sup>+</sup>

Die Teilchendichten der fünf Komponenten des HCl-Plasmas  $n_H, n_{H^+}, n_{Cl}, n_{Cl^+}, n_e$  lassen sich als Funktion der Temperatur aus den Saha-Gleichungen für die Ionisation von H und Cl, aus der Quasineutralitätsbedingung, dem Daltonschen Gesetz und dem stöchiometrischen Verhältnis berechnen. Die temperaturabhängigen Zustandssummen, die in die Saha-Gleichungen eingehen, ergeben sich in bekannter Weise aus

$$u_r(T) = \sum_m g_m \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right). \quad (2)$$

Siehe Fig. 1. Zweckmäßigerweise ermittelt man erst  $n_e(T)$  und dann die anderen Teilchendichten  $n_i(T)$ .

Da in Plasmen die Ionisationsgrenze vorrückt<sup>5</sup>, erniedrigt sich in den Saha-Gleichungen die Ionisationsenergie  $E_0$  um den Betrag

$$\Delta E_0 = 7 \cdot 10^{-7} \cdot n_e^{\frac{1}{2}} \quad (\text{in eV}). \quad (3)$$

Mit den korrigierten Werten für  $E_0$  lassen sich neue Saha-Gleichungen und damit auch verbesserte Teilchendichten  $n_i(T)$  berechnen (Fig. 2). Ein weiterer Iterationsschritt mit abermals verbesserten Ionisationsenergien bringt keine wesentliche Korrektur. Stellt man die Besetzungs-

<sup>5</sup> UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948).

zahlen  $N_m$  des oberen Niveaus von  $H_\beta$  als Funktion der Temperatur dar (Fig. 2), dann lassen sich durch eine absolute Intensitätsmessung von  $H_\beta$  aus Gl. (1) zunächst  $N_m(T)$  und aus Fig. 2 die Temperatur und die Teilchendichten  $n_{Cl}$  und  $n_{Cl^+}$  bestimmen. Schließlich können durch Messung der absoluten Intensitäten der Chlor-Linien nach Gl. (1) deren Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden.

### 3. Auswertung und Ergebnisse.

Die stärksten Cl I-Linien bei  $\lambda\lambda=4601$ , 4526 und 4390 Å sowie die stärkste Cl II-Linie bei 4795 Å wurden ebenso wie die Linie  $H_\beta$  mit einem Registrierphotometer zusammen mit Intensitätsmarken und Normalstrahler photometriert, mit Hilfe der Schwärzungskurven in Intensitätsprofile umgezeichnet und zur Ermittlung der Gesamtintensität planimetriert. Durch Vergleich der Intensität der Linienspitzen mit der Kirchhoff-Planck-Funktion der jeweiligen Plasmatemperatur konnte

nach gewiesen werden, daß alle Linien aus optisch dünner Schicht emittiert wurden. Es gelangten sechs Spektren zur Auswertung. Die

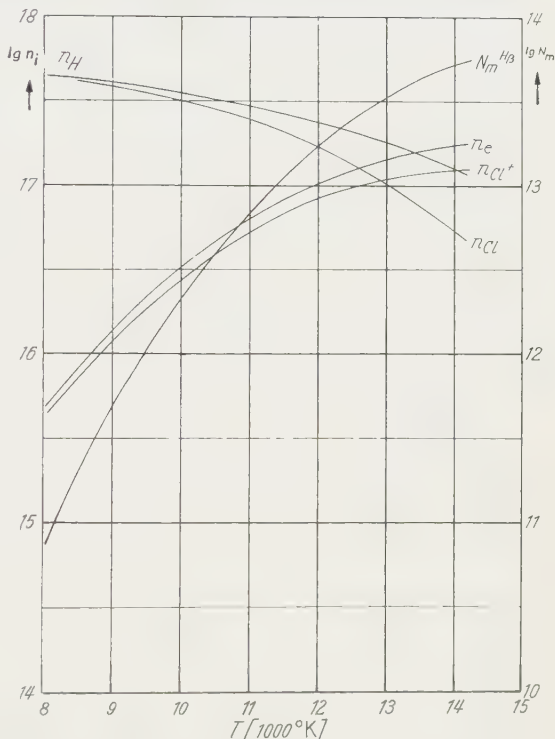


Fig. 2. Teilchendichten im HCl-Plasma und Besetzungszahl  $N_m$  des oberen Niveaus von  $H_\beta$

Tabelle 1. Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Chlor-Linien

$\lambda$ (Å)	Übergang	$A$ (sec <sup>-1</sup> ) gemessen	Fehler	
			maximaler	mittlerer
Cl I 4601	$4s\ ^2P_{1/2} - 5p\ ^2P_{1/2}$	$3,3_3 \cdot 10^6$	$\pm 11\%$	$\pm 5\%$
Cl I 4526	$4s\ ^2P_{3/2} - 5p\ ^2P_{3/2}$	$3,2_3 \cdot 10^6$	$\pm 11\%$	$\pm 5\%$
Cl I 4390	$4s\ ^4P_{5/2} - 5p\ ^4D_{7/2}$	$1,1_3 \cdot 10^6$	$\pm 11\%$	$\pm 5\%$
Cl II 4795	$4s\ ^5S_2 - 4p\ ^5P_3$	$1,2_0 \cdot 10^8$	$\pm 15\%$	$\pm 7\%$

Temperaturen lagen zwischen 11490 K (48 Amp) und 12415 K (77 Amp). Die gemittelten Meßergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

## C. Messung der Übergangswahrscheinlichkeiten von Si I- und Si II-Linien

**1. Experimenteller Teil.** Die Anregung der Silizium-Linien erfolgte ebenfalls in dem beschriebenen Scheibenbogen, der nun mit Stromstärken zwischen 55 und 125 Amp betrieben wurde. Unmittelbar an Rohransatz der Gaszuführung war über ein kurzes Silicon-Schlauchstück

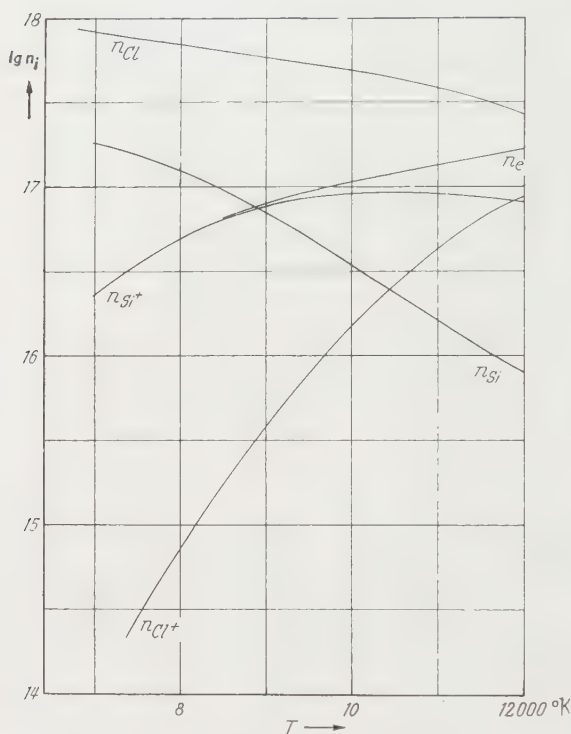


Fig. 3 Teilchendichten im  $\text{SiCl}_4$ -Plasma

ein mit  $\text{SiCl}_4$  gefüllter Verdampfungskolben angeschlossen, der mittels einer Gasflamme erwärmt werden konnte. Dadurch verdampfte  $\text{SiCl}_4$ , strömte unter leichtem Überdruck in das zur Vermeidung von Kondensation vorgewärmte Bogengehäuse und drängte die Luft aus dem Bogenkanal. Sodann wurde der Bogen mit einem dünnen Kohlestab, der durch die Elektrodenbohrung geschoben werden konnte, gezündet. Die Beobachtung erfolgte wieder end-on. Die optische Anordnung, die Meß- und Auswertungsmethoden waren die gleichen wie bei der Messung der Chlor-Linien.

Wegen der großen Intensität der Silizium-Linien mußten lediglich der Öffnungswinkel für den Normalstrahler und die Spaltweiten für die Stufen etwas größer gewählt werden. Um einen großen Intensitätsbereich zu überstreichen, wurde auf einigen Platten der Normalstrahler mit zwei verschiedenen Öffnungswinkeln und die Stufen mit zwei verschiedenen Spaltweiten aufgenommen. Infolge der großen Dispersion des Spektrographen konnte der ganze interessierende Wellenlängenbereich nicht zusammenhängend erfaßt werden, so daß zunächst der rote und nach Umjustierung der violette Teil des Spektrums aufgenommen werden mußte. Die Chlor-Linien zur Temperaturbestimmung lagen in dem sich überlappenden Wellenlängengebiet.

**2. Theoretischer Teil.** Auch die theoretischen Überlegungen sind dieselben wie im vorigen Kapitel, nur wird die Temperaturbestimmung jetzt mit Hilfe der dort vermessenen Chlor-Linien vorgenommen. Fig. 3 zeigt die berechneten Teilchendichten der Plasmakomponenten ( $n_{\text{Si}}$ ,  $n_{\text{Si}^+}$ ,  $n_{\text{Cl}}$ ,  $n_{\text{Cl}^+}$ ,  $n_e$ ) als Funktion der Temperatur. Wie beim HCl-Plasma stehen hier fünf analoge Gleichungen zur Berechnung der Teilchendichten zur Verfügung.

**3. Auswertung und Ergebnisse.** Im roten und violetten Teilbereich wurden 15 bzw. 11 Spektren ausgewertet; jedoch ließen sich nicht immer alle vorhandenen Linien vermessen, da z.B. bei höheren Temperaturen einige Linien sich wegen starker Verbreiterung gegenseitig störten oder aus nicht mehr genügend optisch dünner Schicht emittiert wurden.

Da bei gleicher Stromstärke im  $\text{SiCl}_4$ -Bogen infolge der niedrigen Ionisationsspannung des Siliziums die Temperatur niedriger und die Elektronendichte größer als im HCl-Bogen ist, tritt die Cl II-Linie 4795 Å nur schwach auf und kann lediglich bei höherer Bogentemperatur mit zur Temperaturbestimmung herangezogen werden; dagegen lassen sich die Cl I-Linien in allen Spektren gut auswerten. Die einzelnen Temperaturmessungen aus den verschiedenen Chlor-Linien eines Spektrums wiesen Abweichungen von etwa 1% vom Mittelwert auf. Die Temperaturen variierten je nach Stromstärke zwischen 9430° K und 11800° K.

Besonders bei niedriger Plasmatemperatur findet man eine ganze Reihe von Si I-Linien, von denen aber die meisten durch Nachbarn aus anderen Multipletts oder durch Selbstabsorption (3906 Å) gestört sind, so daß nur die Singulett-Linie 5949 Å und die Interkombinationslinie 4103 Å ausgewertet werden konnten. Dagegen ließen sich eine Anzahl von Si II-Dublett-Linien in dem untersuchten Wellenlängengebiet relativ gut vermessen. Si II-Linien aus dem Quartett-System waren dagegen nur andeutungsweise vorhanden.

Das S-P-Dublett 6371/47 Å sollte nach der Burger-Dorgeloschen-Summenregel ein theoretisches Intensitätsverhältnis von 1:2 besitzen. Dies war jedoch nur bei Temperaturen unter etwa 10000° K der Fall. Infolge wachsender optischer Dicke besonders der stärkeren Linie 6347 Å wurde das Intensitätsverhältnis mit wachsender Temperatur immer kleiner. Bei Aufnahmen mit höheren Temperaturen erreichte die Intensität der Linienspitze schließlich den Wert der entsprechenden Kirchhoff-Planck-Funktion, so daß hieraus nochmals die Temperatur gemessen werden konnte. Die Abweichung von der Temperaturbestimmung aus den Chlor-Linien betrug maximal etwa 1%, d.h. 100° K. Auch bei der Linie 6371 Å erfolgte die Emission meistens aus nicht mehr

genügend dünner Schicht, so daß diese Linie erst auf optisch dünne Schicht reduziert werden mußte\*.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit war kein Gang der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Temperatur zu beobachten. Das Verhältnis der Intensitäten der Linien 5056 und 5041 Å betrug bei jeder Aufnahme etwa 1:2, wie es die Theorie fordert.

Die Messung der absoluten Intensität der Linien 4131/28 und 4103 sowie 3863/56/53 Å ist etwas ungenauer, da hier der Normalstrahler durch die beiden CN-Banden bei 4216 bzw. bei 3883 Å gestört ist. Im ersten Falle konnte aber sehr gut interpoliert werden, indem man den Normalstrahler mit geringer Auflösung in Dispersionsrichtung photometrierte, die ungestörten Enden des Kontinuums sinngemäß verband und die gesuchte Wellenlänge aus dem Abstand vom Bandenkopf ermittelte. Im zweiten Falle (bei den Wellenlängen 3863 bis 54) mußte jedoch das Kontinuum des Normalstrahlers extrapoliert werden, wodurch eine größere Unsicherheit eintrat. Da diese Linien durch Zweielektronensprünge entstehen und sich nicht nach dem Verfahren von BATES und DAMGAARD berechnen lassen, wurde versucht, diese Linien trotz der größeren Ungenauigkeit auszuwerten. Es zeigte sich, daß die einzelnen Messungen von ihrem Mittelwert nicht stärker abwichen, als dies bei anderen Linien der Fall war. Wie zu erwarten, war die Summenregel hier für die Intensitätsverhältnisse nicht erfüllt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Um die gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Linien mit den Werten von BATES und DAMGAARD für die ganzen Multipletts vergleichen zu können, wurden die Meßwerte mit Hilfe der Summenregel umgerechnet (vorletzte Spalte der Tabelle 2). Eine Gegenüberstellung ergibt, daß die gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten etwa 30 bis 50% unter den theoretischen Werten liegen; eine Übereinstimmung wurde lediglich

\* Exakt gilt für das Linienprofil

$$I(\lambda) = B(\lambda, T) \cdot (1 - e^{-\kappa}),$$

wobei  $B(\lambda, T)$  die Kirchhoff-Planck-Funktion und  $\kappa$  der von  $\lambda$  abhängige Absorptionskoeffizient ist. Für optisch dünne Schicht geht die Gleichung über in

$$I^*(\lambda) = B(\lambda, T) \cdot \kappa(\lambda).$$

Trägt man  $(1 - e^{-\kappa})$  gegen  $\kappa$  auf, dann kann man die gemessenen  $I(\lambda)$ -Werte der Linie in  $I^*(\lambda)$ -Werte umrechnen, da  $B(\lambda, T)$  bekannt ist. Die in Gl. (1) einzusetzende Gesamtintensität ist dann

$$I_{nm} = \int I^*(\lambda) \cdot d\lambda.$$

Für die Linie 6347 Å läßt sich das Verfahren nicht mehr anwenden, da es bei großer optischer Dicke zu ungenau wird. Für alle anderen Linien ist die Schicht genügend optisch dünn, wie ein Vergleich der Intensität der Linienspitzen mit der Kirchhoff-Planck-Funktion zeigte.

bei der Linie 6371 Å gefunden. Das entspricht etwa den Ergebnissen von RICHTER<sup>6</sup>, JÜRGENS<sup>7</sup> und MOTSCHMANN<sup>8</sup> bei anderen Elementen.

Si III-Linien ließen sich in dem benutzten Rohrbogen nicht anregen. Sie werden auch nicht auftreten, solange noch Si I-Linien mit nennenswerter Intensität erscheinen, da unter normalen Bedingungen nie drei Ionisationsstufen mit wesentlicher Teilchendichte gleichzeitig vorhanden sind. Die für die zweite Ionisation benötigte Temperatur konnte in dem Bogen nicht erzielt werden.

Tabelle 2. *Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Silizium-Linien*

$\lambda(\text{\AA})$	Übergang		$A_{nm}(\text{sec}^{-1})$ gemessen	maximaler Fehler	A. gesamt	berechnet B. und D.
Si I 5949	$4s\ ^1P_1$	$-5p\ ^1D_2$	$2,1_6 \cdot 10^6$	$\pm 20\%$	—	—
Si I 4103	$3p\ ^1S_0$	$-4s\ ^3P_1$	$1,7_1 \cdot 10^5$	$\pm 23\%$	—	—
Si II 6371	$4s\ ^2S_{1/2}$	$-4p\ ^2P_{1/2}$	$7,3_3 \cdot 10^7$	$\pm 25\%$	$7,3_3 \cdot 10^7$	$7,25 \cdot 10^7$
Si II 5979	$4p\ ^2P_{3/2}$	$-5s\ ^2S_{1/2}$	$5,6_4 \cdot 10^7$	$\pm 25\%$	$8,4_6 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^8$
Si II 5056,3	$4p\ ^2P_{3/2}$	$-4d\ ^2D_{5/2,3/2}$	$5,9_7 \cdot 10^7$	$\pm 25\%$	$8,8_9 \cdot 10^7$	$1,50 \cdot 10^8$
Si II 5056,0						
Si II 5041	$4p\ ^2P_{1/2}$	$-4d\ ^2D_{3/2}$	$7,3_0 \cdot 10^7$	$\pm 25\%$	$1,1_7 \cdot 10^8$	$2,79 \cdot 10^8$
Si II 4131	$3d\ ^2D_{5/2}$	$-4f\ ^2F_{7/2,5/2}$	$1,1_7 \cdot 10^8$	$\pm 25\%$		
Si II 4128	$3d\ ^2D_{3/2}$	$-4f\ ^2F_{5/2}$				
Si II 3863	$3p\ ^2D_{3/2}$	$-4p\ ^2P_{1/2}$	$2,3_9 \cdot 10^7$	$\pm 30\%$	—	—
Si II 3856	$3p\ ^2D_{5/2,3/2}$	$-4p\ ^2P_{3/2}$	$2,2_3 \cdot 10^7$	$\pm 30\%$	—	—
Si II 3854						

A. gesamt bedeutet: Übergangswahrscheinlichkeit für das gesamte Multiplett, berechnet nach der Summenregel aus den gemessenen Werten für die einzelnen Linien. Berechnet B. und D. bedeutet: Theoretische Übergangswahrscheinlichkeit für das ganze Multiplett nach BATES und DAMGAARD.

#### D. Schlußbetrachtungen und Fehlerdiskussion

Im allgemeinen wird eine Temperaturmessung um so genauer, je steiler dort die Anregungsfunktion  $I_{nm}(T)$  bzw.  $N_m(T)$  verläuft (wie z.B. bei den Cl II-Linien), da dann ein großer Fehler in der Intensitätsmessung nur einen kleinen Fehler in der Temperaturbestimmung zur Folge hat. Im Maximum der Anregungsfunktion wird die Temperaturmessung am ungenauesten. Umgekehrt wird die Genauigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit am größten, wenn man (wie z.B. bei den Si I-Linien) im Maximum der Anregungsfunktion arbeitet, da dann der Temperaturfehler nur in geringem Maße eingeht. Die Si II-Linien

<sup>6</sup> RICHTER, J.: Z. Physik **151**, 114 (1958).

<sup>7</sup> JÜRGENS, G.: Z. Physik **138**, 613 (1954).

<sup>8</sup> MOTSCHMANN, H.: Z. Physik **143**, 77 (1955).

konnten nicht im Maximum angeregt werden, da die dafür benötigte hohe Temperatur nicht erreicht werden konnte.

Der Fehler bei photographischen Intensitätsmessungen liegt in der Größenordnung von 10%. Die Ungenauigkeit in der Länge der Bogen säule beträgt etwa 5%.

Schließlich wäre noch zu untersuchen, wo etwaige systematische Fehler auftreten könnten. Es ist z.B. möglich, daß das Gleichungssystem zur Bestimmung der Teilchendichten die wirklichen Zustände und Prozesse im Bogen nicht genau beschreibt. So wäre es denkbar, daß in der Bogenachse ambipolare oder thermische Diffusionseffekte infolge der verschiedenen Ionisationsspannungen und Atomgewichte der Plasmakomponenten auftreten, so daß dort die stöchiometrische Zusammensetzung gestört ist. Die quantitative Behandlung dieses Problems ist aber bisher noch nicht zufriedenstellend gelungen<sup>9</sup>. Abschätzung und Nachprüfung der experimentellen Ergebnisse in dieser Richtung zeigten, daß diese Effekte zumindest innerhalb der Fehlergrenzen liegen müssen; ein Gang der Messungen mit der Temperatur konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Dagegen dürfte das thermische Gleichgewicht bei dem verwendeten Bogen und den herrschenden Teilchendichten in der Bogenachse gesichert sein.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, Leiter des Kieler Instituts für Experimentalphysik, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung der Stromversorgungsanlage und des Photometers.

<sup>9</sup> LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: Naturwiss. **46**, 342 (1959).

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

## Polarisation und Zeitumkehrinvarianz in starken Wechselwirkungen

Von

PETER STICHEL

*~ (Eingegangen am 10. August 1959)*

The Satchler-theorem about a relation between the spin tensor moments produced in a two particle reaction, and the angular distribution induced by these moments in the time inverse reaction is generalized in a relativistic covariant manner.

### Einleitung

Als Folge der T.R.I.\* ergibt sich nach L. WOLFENSTEIN und J. ASHKIN ein bekannter Zusammenhang zwischen Winkelverteilung und Polarisation bei der elastischen Streuung von Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen<sup>1</sup>. Das Ergebnis sei kurz angeführt:  $W$  sei die Winkelverteilung für die elastische Streuung\*\*

$$A + B \rightarrow A + B, \quad (\text{E } 1)$$

wobei die  $A$ -Teilchen durch den Polarisationsvektor  $\langle \vec{\sigma} \rangle_i$  im Anfangszustand charakterisiert sind.  $\langle \vec{\sigma} \rangle_f$  sei die Polarisation der  $A$ -Teilchen im Endzustand bei unpolarisierten Teilchen im Anfangszustand. Auf Grund von T.R.I., Raumspiegelungsinvarianz und Drehinvarianz erhält man den Zusammenhang

$$W = W_0 + W_p, \quad W_p = W_0 \langle \vec{\sigma} \rangle_i \cdot \langle \vec{\sigma} \rangle_f. \quad (\text{E } 2)$$

In einer Arbeit von G. R. SATCHLER<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß (E 2) Spezialfall eines viel allgemeineren Theorems ist. SATCHLER erweiterte das Theorem auf beliebige Reaktionen  $A + B \rightarrow C + D$  mit beliebigen Spins der beteiligten Teilchen. An die Stelle der Polarisationsvektoren  $\langle \vec{\sigma} \rangle$  treten bei ihm die Spin-Tensor-Momente bis zum Grade  $2s$  ( $s$  = Spin des Teilchens) und (E 2) erhält die Gestalt einer Summe über sämtliche Skalarprodukte der Tensormomente in der Hin- bzw. Rückreaktion. SATCHLER benutzt in seiner Arbeit eine nichtrelativistische Beschreibung des Spins.

\* Hier und im folgenden soll T.R.I. eine Abkürzung für Zeitumkehrinvarianz (= time reversal invariance) sein.

\*\* Alle Teilchen (Elementarteilchen und Compound-Systeme) werden in dieser Arbeit durch große lateinische Buchstaben dargestellt.

<sup>1</sup> WOLFENSTEIN, L., u. J. ASHKIN: Phys. Rev. **85**, 947 (1952).

<sup>2</sup> SATCHLER, G. R.: Nuclear Phys. **8**, 65 (1958); vgl. auch SHIROKOV, M. I.: Soviet Phys. JETP **6**, 748 (1958); BILENKY, S. M., L. I. LAPIDUS, L. D. PUZIKOV u. R. M. RYNDIN: Nuclear Phys. **7**, 646 (1958).

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, das Satchler-Theorem in einer relativistisch kovarianten Weise zu verallgemeinern.

In Abschnitt I wird die theoretische Ausgangsposition formuliert. Die in I gewonnene kovariante Basis des Hilbert-Raumes dient der Definition kovarianter Spin-Tensoroperatoren in Abschnitt II, mit deren Hilfe dann in Abschnitt III das verallgemeinerte Satchler-Theorem formuliert werden kann.

### I. Formulierung der theoretischen Ausgangsposition

In diesem Abschnitt sollen die Grundvoraussetzungen der Theorie behandelt werden.

Es werden folgende Forderungen gestellt:

1. Eine Basis des Hilbert-Raumes  $\mathfrak{H}$  sei nach LEHMANN-SYMANZIK-ZIMMERMANN<sup>3</sup>, HAAG<sup>4</sup> u. a. durch das System der Heisenberg-Vektoren  $\{\psi_{\chi}^{\text{ein}}\}$  gegeben. Die  $\psi_{\chi}^{\text{ein}}$  erlauben in bekannter Weise eine Partikelinterpretation. Insbesondere haben die Einteilchenzustände in der Impulsdarstellung die Form  $\psi_{\alpha,p}^{\text{ein}}$  ( $p$  = Viererimpuls) mit der Normierung

$$\int \frac{d^3 p}{2p_0} \langle \psi_{\alpha,p}^{\text{ein}}, \psi_{\beta,p'}^{\text{ein}} \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (1)$$

2. S-Operator: Neben der Basis  $\{\psi_{\chi}^{\text{ein}}\}$  existiert eine andere Basis  $\{\psi_{\chi}^{\text{aus}}\}$  mit bekannter Partikelinterpretation<sup>3,4</sup>. Beide Systeme von Zustandsvektoren sind durch eine unitäre Transformation miteinander verknüpft

$$\psi_{\chi}^{\text{ein}} = S \psi_{\chi}^{\text{aus}} \quad (2)$$

mit  $SS^{\dagger} = S^{\dagger}S = 1$  und  $S\psi_{\text{vac}} = \psi_{\text{vac}}$ . Der ganze Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchen ist in  $S$  enthalten.

3. Relativistische Invarianz: Die Theorie sei invariant gegenüber der eigentlich-orthochronen inhomogenen Lorentz-Gruppe  $\mathfrak{Q}$ . Jedem  $L \in \mathfrak{Q}$  kann ein unitärer Operator  $D(L)$  in  $\mathfrak{H}$  zugeordnet werden, der die Darstellungsrelation erfüllt<sup>4,\*</sup>:

$$D(L_1) D(L_2) = \pm D(L_1 L_2). \quad (3)$$

Relativistische Invarianz heißt dann<sup>4</sup>:

$$[D(L), S]_- = 0. \quad (4)$$

\* Relation (3) ist als eindeutige Darstellung der Überlagerungsgruppe von  $\mathfrak{Q}$  zu verstehen.

<sup>3</sup> LEHMANN, H., K. SYMANZIK u. W. ZIMMERMANN: *Nuovo Cim.* **1**, 205 (1955).

<sup>4</sup> HAAG, R.: *Dan. Mat.-Fys. Medd.* **29**, No. 12 (1955).

Wir fordern<sup>4</sup>: Die einem Teilchen zugeordneten Zustandsvektoren<sup>\*</sup>  $\psi_{\alpha, \hat{p}}$  transformieren sich nach einer irreduziblen unitären Darstellung von  $\mathcal{Q}$ . Das Vakuum soll sich nach der identischen Darstellung transformieren, d.h.

$$D(L) \psi_{\text{vac}} = \psi_{\text{vac}}.$$

Die irreduziblen unitären Darstellungen von  $\mathcal{Q}$  wurden in ihrer expliziten Gestalt von I. M. SHIROKOV<sup>5</sup> und C. FRONSDAL<sup>6</sup> behandelt. Eine kovariante Basis im Teilraum der Einteilchenzustände bilden die  $\psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s}$ , die folgendermaßen definiert sind<sup>\*\*</sup>:

$$\left. \begin{aligned} P_\mu \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} &= -M^2 \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s}, & \vec{S}^2 \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} &= s(s+1) \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} \\ P_\mu \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} &= \hat{p}_\mu \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s}, & S_3 \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} &= m \psi_{\alpha, \hat{p}, m}^{M, s} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$P_\mu$  ist der Operator des Viererimpulses mit den Eigenwerten  $\hat{p}_\mu$ ,  $M$  die Masse und  $s$  der Spin des Teilchens.  $\vec{S}$  ist der im Anhang definierte kovariante Spin-Vektoroperator. Durch die Zahlen  $M$  und  $s$  ist eine unitäre irreduzible Darstellung von  $\mathcal{Q}$  charakterisiert. Die Basiselemente innerhalb eines irreduziblen Darstellungsraumes werden dann bei festem  $M$  und  $s$  durch die kontinuierlichen bzw. diskreten Indizes  $\hat{p}$  und  $m$  gekennzeichnet.  $\alpha$  ist eine Zusammenfassung für die von der Lorentz-Gruppe unabhängigen Quantenzahlen wie Ladung, Isospin usw.

Bezeichnen wir mit  $\overline{\mathcal{Q}} (\overline{\mathcal{Q}} \subset \mathcal{Q})$  die Gruppe der eigentlich-orthochronen homogenen Lorentz-Transformationen (Lorentz-Drehungen), so transformieren sich die  $\psi_{\hat{p}, m}$  unter  $L \in \overline{\mathcal{Q}}$  gemäß<sup>\*\*\*</sup>

$$D(L) \psi_{\hat{p}, m} = \sum_{m'} \psi_{L\hat{p}, m'} D_{m', m}^s(R(L, \hat{p})). \quad (6)$$

Die  $D_{m', m}^s(R(L, \hat{p}))$  sind die Matricelemente der irreduziblen Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe vom Grade  $s$  für die Drehung  $R(L, \hat{p})$ , welche von  $L$  und  $\hat{p}$  abhängt. Für  $R(L, \hat{p})$  gilt<sup>†</sup>

$$R(L, \hat{p}) = A_L^{-1} \hat{p} A_L, \quad (7)$$

\* Die Indizes „ein“ und „aus“ werden, soweit keine Spezialisierung erforderlich ist, im folgenden weggelassen.

\*\* In dieser Arbeit beschränken wir uns auf Teilchen mit endlicher Ruhemasse.

\*\*\* Vgl. auch Ref. <sup>5</sup> und <sup>6</sup>.

† Um die Art der Drehung  $R(L, \hat{p})$  zu studieren, unterscheidet man zwei Fälle<sup>6</sup>:

1.  $L$  ist eine dreidimensionale Drehung, d.h.  $L = R^0$ . Dann gilt

$$R(R^1, \hat{p}) = R^0.$$

2. Ist  $L$  eine spezielle Lorentz-Transformation  $A_u$  mit der Geschwindigkeit  $\vec{u}$ , so steht die Drehachse von  $R(A_u, \hat{p})$  senkrecht auf den Vektoren  $\vec{u}$  und  $\vec{\hat{p}}$ .

<sup>5</sup> SHIROKOV, I. M.: Soviet Phys. JETP **6**, 664, 919, 929 (1958); **8**, 703 (1959).

<sup>6</sup> FRONSDAL, C.: Phys. Rev. **113**, 1367 (1959).

wobei  $A_p$  diejenige spezielle Lorentz-Transformation ist, die drehungsfrei vom Ruhesystem in das System transformiert, in dem das Teilchen den Impuls  $p$  hat (vgl. die explizite Gestalt von  $A_p$  im Anhang).

4. Die Theorie sei invariant unter der Zeitumkehrtransformation  $T$ . Nach HAAG<sup>4</sup> bedeutet T.R.I.

$$T S^\dagger T^\dagger = S. \quad (8)$$

$T$  ist ein antiunitärer Operator\*, damit bei Anwendung von  $T$  die Energie positiv definit bleibt.

Die Darstellungsrelationen für  $T$  lauten dann u. a.<sup>7</sup>

$$\left. \begin{aligned} \vec{P} T &= -T \vec{P} \\ P_0 T &= T P_0 \\ \vec{S} T &= -T \vec{S}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Da auf Grund von (9) die Invarianten von  $\mathfrak{L}$   $P_\mu^2$  und  $\vec{S}^2$  unter  $T$  erhalten bleiben, wollen wir uns nur für solche Darstellungen von  $T$  interessieren, die keine Erweiterung des Darstellungsraumes erforderlich machen\*\*.

In Übereinstimmung mit HAAG<sup>4</sup> gilt dann auf Grund von (9) bei Anwendung von  $T$  auf unsere Basisvektoren

$$T \psi_{p,m}^{\text{ein}} = \eta_t(m) \psi_{r p, -m}^{\text{aus}}. \quad (10)$$

$r$  bedeutet räumliche Spiegelung, d.h.  $r(\vec{p}, p_0) = (-\vec{p}, p_0)$ . Die Phasen  $\eta_t(m)$  bestimmen sich aus den Vertauschungsrelationen (9) nach COESTER<sup>8</sup> zu

$$\eta_t(m) = (-1)^{s-m}. \quad (11)$$

Mit (10) können wir nun eine zu (8) äquivalente Fassung der T.R.I. formulieren.

T.R.I. bedeutet:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Aus} \\ \text{folgt} \end{array} \right\} \begin{aligned} T \psi_{p,m}^{\text{ein}} &= (-1)^{s-m} \psi_{r p, -m}^{\text{aus}} \\ T \psi_{p,m}^{\text{aus}} &= (-1)^{s-m} \psi_{r p, -m}^{\text{ein}} \end{aligned} \quad (12)$$

Das Verhalten der Basisvektoren unter Raumspiegelung braucht nicht untersucht zu werden, da nach SATCHLER<sup>2</sup> Raumspiegelungsinvarianz für die Ableitung des Theorems nicht notwendig ist.

\*  $T$  genügt also den Relationen  $T T^\dagger = T^\dagger T = 1$ , aber  $T \lambda = \lambda^* T$ , wenn  $\lambda$  eine komplexe Zahl ist.  $T^\dagger$  ist der zu  $T$  antihermitisch konjugierte Operator, der durch  $\langle \psi_1, T \psi_2 \rangle = \langle \psi_2, T^\dagger \psi_1 \rangle$  definiert ist.

\*\* Durch diese Forderung werden für Teilchen mit halbzahligem Spin nur Darstellungen mit  $T^2 = -1$  zugelassen (wie unmittelbar aus (10), (11) und (12) folgt). Diese Darstellung von  $T$  liegt z.B. auch bei der Dirac-Gleichung vor.

<sup>7</sup> Vgl. FOLDY, L.L.: Phys. Rev. **102**, 568 (1956).

<sup>8</sup> COESTER, F.: Phys. Rev. **89**, 619 (1953).

## II. Kovariante Spin-Tensoroperatoren

In diesem Abschnitt sollen in Verallgemeinerung der aus der nicht-relativistischen Quantenmechanik bekannten Multipol-Spinoperatoren<sup>9</sup> kovariante Spin-Tensoroperatoren definiert und ihre Eigenschaften untersucht werden\*.

Wir definieren für ein Teilchen mit der Masse  $M$  und dem Spin  $s$  Operatoren  $F_{q,m}(p)$  durch

$$F_{q,m}(p) = \sum_{m'} (-1)^{s-m'} (2s+1)^{\frac{1}{2}} C(s s q; m', -m-m') |\psi_{p,m+m'}\rangle \langle \psi_{p,m'}|. \quad (13)$$

Dabei sind die  $C(abc, \alpha\beta)$  Clebsch-Gordan-Koeffizienten in der Schreibweise von M. E. ROSE<sup>10</sup>.

Die  $F_{q,m}(p)$  verhalten sich in bezug auf Lorentz-Transformationen wie folgt:

1. Translationen: Laut Konstruktion gilt

$$[P_\mu, F_{q,m}(p)]_- = 0,$$

d.h. die  $F_{q,m}(p)$  sind translationsinvariant.

2. Lorentz-Drehungen: Für  $L \in \overline{\mathfrak{Q}}$  gilt

$$D(L) F_{q,m}(p) D^{-1}(L) = \sum_{m'} F_{q,m'}(Lp) D_{m',m}^q(R(L,p)). \quad (14)$$

Der Beweis von (14) ergibt sich unmittelbar aus der Transformation der  $\psi_{p,m}$  unter  $L$  gemäß (6) und der Konstruktion (13).

3. Zeitumkehr: Mit (10), (11) und (13) gilt

$$T F_{q,m}(p) T^\dagger = (-1)^{q-m} F_{q,-m}(\tau p). \quad (15)$$

Die  $F_{q,m}(p)$  transformieren sich also irreduzibel unter der vollen Lorentz-Gruppe, und zwar unter der Untergruppe der homogenen Lorentz-Transformationen wie ein Teilchen der Masse  $M$  und des Spins  $q$ , während die Translationen auf die Identität abgebildet werden. Die Eigenschaften 1. bis 3. werden auch von den Spin-Vektoroperatoren erfüllt [vgl. den Anhang und (9)]. Aus dem Vergleich von (13) und (A 12) sieht man außerdem, daß die  $F_{1,m}(p)$  und die  $S_m(p)$  bis auf einen Faktor die gleichen Matrixelemente haben, also müssen sie bis auf diesen Faktor gleich sein. Man erhält

$$S_m(p) = \left( \frac{s(s+1)}{3} \right)^{\frac{1}{2}} F_{1,m}(p). \quad (16)$$

\* Man beachte, daß der Begriff „Tensor“ hier nicht im üblichen Sinne gebraucht wird, da die in (13) definierten  $F_{q,m}(p)$  kovariante Größen mit einem diskreten Index  $m$  und einem kontinuierlichen Index  $p$  sind. Im Unterschied zu den endlichen Produkten von Vierervektoren (= übliche Tensoren) transformieren sich diese  $F_{q,m}(p)$  nach einer unitären Darstellung von  $\mathfrak{Q}$ .

<sup>9</sup> Vgl. BIEDENHARN, L. C.: Ann. of Phys. **4**, 104 (1958).

<sup>10</sup> Vgl. ROSE, M. E., u. L. C. BIEDENHARN: Rev. Mod. Phys. **25**, 729 (1953).

Die Normierung in (13) ist so gewählt, daß

$$F_{0,0}(p) = P(p) \quad (17)$$

gilt, wobei  $P(p)$  der Projektionsoperator für Einteilchenzustände zum Impuls ist.

Hermitizität:

Die  $F_{q,m}(p)$  sind hermitisch in folgendem Sinne

$$F_{q,m}^\dagger(p) = (-1)^m F_{q,-m}(p). \quad (18)$$

### III. Der Zusammenhang zwischen den Polarisationen in Vor- und Rückwärtsreaktionen und der Winkelverteilung

Mit dem in den Abschnitten I und II bereitgestellten Formalismus sind wir nun in der Lage, die kovariante Verallgemeinerung des Satchler-Theorems vorzunehmen.

Definitionen:

Man betrachte irgendeine Zweiteilchenreaktion

$$A + B \xrightarrow{\quad} C + D. \quad (19)$$

Die Impulse der Teilchen bezeichne man mit  $p^A, p^B, p^C, p^D$ . Es ist zweckmäßig, die Impulse auf der linken Seite von (19) mit  $p_i$  und die auf der rechten Seite mit  $p_f$  zusammenzufassen. Die Quantenzahlen, die außer den Impulsen zur eindeutigen Beschreibung der Teilchen dienen, fasse man auf der linken Seite von (19) in dem Symbol  $\zeta_i$  und auf der rechten Seite in  $\zeta_f$  zusammen. Die Winkelverteilung für die Hinreaktion  $\rightarrow$  läßt sich immer als

$$W(\zeta_i \rightarrow \zeta_f, p_i \rightarrow p_f) = W_0(\zeta_i \rightarrow \zeta_f, p_i \rightarrow p_f) + W_p(\zeta_i \rightarrow \zeta_f, p_i \rightarrow p_f) \quad (20)$$

schreiben, wobei  $W_0$  von der Polarisation der Teilchen  $A$  und  $B$  unabhängig ist und die Winkelverteilung für unpolarisierte Teilchen im Anfangszustand darstellt. Die Polarisation der Teilchen  $A$  und  $B$  sei durch die Angabe aller Tensormomente (Erwartungswerte der Spintensoroperatoren) \*

$$\langle F_{q,m}^{(A)\text{ein}}(p^A) \rangle_{D \begin{smallmatrix} A \\ (p^A) \end{smallmatrix}}^{\text{ein}} \quad \text{und} \quad \langle F_{q,m'}^{(B)\text{ein}}(p^B) \rangle_{D \begin{smallmatrix} B \\ (p^B) \end{smallmatrix}}^{\text{ein}}$$

\* Bei der Bildung der Erwartungswerte muß man beachten, daß die  $\psi_{p,m}$  auf die  $\delta$ -Funktion normiert sind. Erwartungswerte sollen deshalb folgendermaßen definiert werden:

$$\langle F_{q,m}(p) \rangle_{D(p)} = \lim_{p' \rightarrow p} \frac{S_p((D(p') F_{q,m}(p)))}{S_p(D(p) D(p'))}.$$

charakterisiert.  $D^A$  und  $D^B$  sind die Dichteoperatoren für die Teilchen  $A$  und  $B$  im Anfangszustand. Der totale Dichteoperator für die Konfiguration  $\zeta_i$  im Anfangszustand ist dann durch

$$D^{\zeta_i \text{ ein}}(p_i) = D^{A \text{ ein}}(p^A) \times D^{B \text{ ein}}(p^B) \quad (21)$$

gegeben.

Andererseits betrachte man die Polarisation von  $A$  und  $B$  in der Rückreaktion  $\leftarrow$  für unpolarisierte Teilchen  $C$  und  $D$  im Anfangszustand, d.h. alle Größen

$$\langle F_{q,m}^{(A) \text{ aus}}(r p^A) \times F_{q',m'}^{(B) \text{ aus}}(r p^B) \rangle_{P_{(r p_f)}^{\zeta_f \text{ ein}}} \equiv \frac{S_p(F_{q,m}^{(A) \text{ aus}} \times F_{q',m'}^{(B) \text{ aus}}(r p^B) \cdot P_{(r p_f)}^{\zeta_f \text{ ein}})}{S_p(P_{(r p_i)}^{\zeta_i \text{ aus}} \times P_{(r p_f)}^{\zeta_f \text{ ein}})}.$$

Dann gilt folgendes Theorem:

Falls die für den Prozeß (19) verantwortliche Wechselwirkung invariant unter Zeitumkehr ist, gilt der Zusammenhang

$$\left. \begin{aligned} W_p(\zeta_i \rightarrow \zeta_f, p_i \rightarrow p_f) &= W_0(\zeta_i \rightarrow \zeta_f, p_i \rightarrow p_f) \times \\ &\times \sum_{\substack{m, m' \\ (q, q') \neq (0, 0)}} \langle F_{q,m}^{(A) \text{ ein}}(p^A) \rangle_{D_{(p^A)}^{A \text{ ein}}}^* \langle F_{q',m'}^{(B) \text{ ein}}(p^B) \rangle_{D_{(p^B)}^{B \text{ ein}}}^* \times \\ &\times (-1)^{q+q'} \langle F_{q',m'}^{(B) \text{ aus}}(r p^B) \times F_{q,m}^{(A) \text{ aus}}(r p^A) \rangle_{P_{(r p_f)}^{\zeta_f \text{ ein}}} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Der Beweis von (22) verläuft nun völlig analog zum Beweis in der Arbeit von G. R. SATCHLER<sup>2</sup>. Von einer expliziten Angabe des Beweisganges kann deshalb abgesehen werden.

**Diskussion des Theorems:** Wir wollen im folgenden die Schlußfolgerungen zusammenstellen, die man aus dem Theorem (22) ziehen kann.

1. Kennt man für die Rückreaktion  $\leftarrow$  alle Tensormomente der Teilchen  $A$  und  $B$  für unpolarisierte Teilchen  $C$  und  $D$  im Anfangszustand, so liefert die Messung der Winkelverteilung für die Hinreaktion für polarisierte Teilchen  $A$  und  $B$  im Anfangszustand keine neuen Informationen über den Wechselwirkungsmechanismus.

Beispiel: Messen wir in einem Deuteron-Stripping-Prozeß die Polarisation der Protonen, so erhalten wir dieselbe Information wie bei der Messung der Winkelverteilung des zugehörigen Pick-up-Prozesses mit polarisierten Protonen im Anfangszustand.

2. Kennt man für einen elastischen Prozeß

$$C + E \rightarrow C + E \quad (23)$$

die Tensormomente von  $C$  im Endzustand bei unpolarisiertem Anfangszustand, so lassen sich mit der Winkelverteilung von (23) für polarisierte Teilchen  $C$  aus einer Reaktion

$$A + B \rightarrow C + D \quad (24)$$

die Tensormomente von  $C$  aus (24) bestimmen. Dabei lassen sich jedoch die Tensormomente nur für solche  $q$  bestimmen, die auch im Prozeß (23) merklich auftreten.

3. Die Tensormomente für elastische Streuung eines Teilchens bei unpolarisiertem Anfangszustand lassen sich im Prinzip durch ein Doppeltreueexperiment bestimmen.

Herrn H. Joos danke ich für eine wertvolle Diskussion.

## Anhang

Kovariante Spin-Vektoroperatoren:

Wir bezeichnen mit  $M_{\mu\nu}$  die Erzeugenden einer infinitesimalen Lorentz-Drehung. Die  $M_{\mu\nu}$  sind durch ihre Vertauschungsrelationen charakterisiert<sup>5</sup>. Betrachten wir die Operatoren  $M_{\mu\nu}$  und  $P_\mu$  für eine bestimmte Teilchensorte. (Den Index zur Kennzeichnung der Teilchensorte wollen wir dabei der Einfachheit halber unterdrücken.)

Für das Folgende wichtig ist die Wirkung des Operators  $\star \Gamma_\mu = \frac{1}{2i} \varepsilon_{\mu\nu\lambda\sigma} M_{\nu\lambda} P_\sigma$  im Einteilchenraum zu scharfem Impuls  $p$ . Wir bilden

$$\Gamma_\mu(p) \equiv \Gamma_\mu P(p), \quad (\text{A } 1)$$

wobei  $P(p)$  der Projektionsoperator für Einteilchenzustände zu scharfem Impuls  $p$  ist. Der Operator  $\Gamma_\mu(p)$  hat nur nichtverschwindende Matricelemente zwischen Einteilchenzuständen zum Impuls  $p$ , denn es gilt

$$[\Gamma_\mu, P(p)]_- = 0. \quad (\text{A } 2)$$

Beweis:  $\Gamma_\mu$  ist mit dem Teilchenzahloperator  $N$  vertauschbar, da  $N$  lorentz-invariant ist. Aus der Vertauschbarkeit von  $\Gamma_\mu$  mit  $N$  und  $P_\mu$ <sup>5</sup> folgt unmittelbar die Behauptung.

Die  $\Gamma_\mu$  haben laut Konstruktion die Vertauschungsrelationen<sup>5</sup>

$$[\Gamma_\mu, \Gamma_\nu]_- = \varepsilon_{\mu\nu\lambda\varrho} \Gamma_\lambda P_\varrho. \quad (\text{A } 3)$$

Also gilt für die  $\Gamma_\mu(p)$  wegen (A 2)

$$[\Gamma_\mu(p), \Gamma_\nu(p')]_- = 2p_0 \delta(\vec{p} - \vec{p}') \varepsilon_{\mu\nu\lambda\varrho} \Gamma_\lambda(p) p'_\varrho. \quad (\text{A } 4)$$

Wir definieren nun die  $i$ -te Komponente des Spin-Vektoroperators zum Impuls  $p$  durch<sup>\*\*</sup>

$$S_i(p) \equiv \frac{1}{M} \Gamma_\mu(p) a_{\mu i}(A_p), \quad (\text{A } 5)$$

wobei  $a_{\mu\nu}(A_p)$  diejenige Lorentz-Transformation ist, die drehungsfrei vom Ruhesystem in das System transformiert, in dem das Teilchen den Impuls  $p$  hat. Die  $a_{\mu\nu}(A_p)$  haben dann die Form

$$\begin{aligned} a_{ik}(A_p) &= \delta_{ik} + \frac{p_i p_k}{M(M + p_0)} & (i, k \text{ räumlich}) \\ a_{i4}(A_p) &= -a_{4i}(A_p) = -i \frac{p_i}{M} & (i \text{ räumlich}) \\ a_{44}(A_p) &= \frac{p_0}{M}. \end{aligned} \quad (\text{A } 6)$$

\* Über doppelt vorkommende Tensorindizes wird stets summiert.

\*\* Vgl. auch Ref. 5.

Mit (A 4) und (A 5) haben die  $S_i(p)$  die Vertauschungsrelationen

$$[S_i(p), S_j(p')]_- = 2i p_0 \delta(\vec{p} - \vec{p}') \varepsilon_{ijk} S_k(p). \quad (\text{A } 7)$$

Bis auf den Faktor  $2p_0 \delta(\vec{p} - \vec{p}')$  sind dies die bekannten Drehimpulsvertauschungsrelationen. Bilden wir daher das Integral

$$S_i = \int \frac{d^3 p}{2p_0} S_i(p), \quad (\text{A } 8)$$

so gilt jetzt

$$[S_i, S_j]_- = i \varepsilon_{ijk} S_k. \quad (\text{A } 9)$$

Um die Kovarianz der Definition (A 5) nachzuprüfen, untersuchen wir das Verhalten der  $S_i(p)$  unter Lorentz-Drehungen. Da sich  $\Gamma_\mu$  wie ein Vierervektor transformiert, erhält man mit (A 5) für  $L \in \mathfrak{L}$

$$D(L) S_i(p) D^{-1}(L) = a_{ik}(R^{-1}(L, p)) S_k(Lp), \quad (\text{A } 10)$$

wobei  $R(L, p)$  die durch die Relation (7) definierten dreidimensionalen Drehungen sind. Die  $S_i(p)$  sind also kovariante Größen mit den laufenden Indizes  $i$  (diskret) und  $p$  (kontinuierlich). Führen wir die sphärischen Komponenten von  $\vec{S}$  durch  $S_0 = S_3$ ,  $S_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (S_1 \pm i S_2)$  ein, so ist (A 10) gleichbedeutend mit

$$D(L) S_m(p) D^{-1}(L) = \sum_{m'} S_{m'}(Lp) D_{m', m}^1(R(L, p)). \quad (\text{A } 11)$$

Betrachten wir noch die Anwendung von  $\vec{S}$  auf unsere Basisvektoren  $\psi_{p, m}$ . Mit  $S_3 \psi_{p, m} = m \psi_{p, m}$  sowie den Vertauschungsrelationen (A 9) erhält man in bekannter Weise<sup>11</sup>

$$S_{m'} \psi_{p, m} = -[s(s+1)]^{\frac{1}{2}} C(1 s s, m' m) \psi_{p, m+m'}, \quad (\text{A } 12)$$

wobei die übliche Phasenkonvention gemacht wurde, daß  $\langle \psi_{p', m+m'}, S_{m'} \psi_{p, m} \rangle$  reell sein soll.

<sup>11</sup> Vgl. EDMONDS, A. R.: Angular momentum in quantum mechanics. CERN-Report 55-26.

From the Spectroscopy Laboratory, Department of Applied Physics,  
University of Calcutta, India

## Band Spectrum of Manganese Oxide (MnO)

By

J. M. DAS SARMA

With 6 Figures in the text

(Received April 1, 1959)

New measurements of the wavelengths of the band heads of MnO spectrum have been made. In all 57 band heads, including 15 hitherto unrecorded ones, have been measured. The equation representing the wave-number of a band head has been modified as,

$$\nu = 17949.19 + \{762.75 (v' + \frac{1}{2}) - 9.60 (v' + \frac{1}{2})^2 + 0.06 (v' + \frac{1}{2})^3\} \\ - \{839.55 (v'' - \frac{1}{2}) - 4.79 (v'' - \frac{1}{2})^2\}.$$

The dissociation energies of the upper and the lower states have been calculated as  $D'_0 = 2.8$  ev. and  $D''_0 = 4.1$  ev. respectively. The potential energy curves for both the states have been drawn after MORSE and the transition probabilities ascertained and compared with the visual estimates of intensities of the various band heads. The probable dissociation products in the two states have also been discussed.

### 1. Introduction

It was observed by the earlier spectroscopic workers that a bright band spectrum was produced in an electric arc in air with manganese electrodes. It consists of a large number of band heads all degraded towards the red. The system lies within the approximate wave-length range of 6700 to 4800 Å. KAYSER<sup>1</sup> in 1910 gave the wavelengths of some of the prominent band heads of the system. WATTS for the first time noticed these band heads in the flame spectrum and HARTLEY obtained them in the spectrum of an oxyhydrogen flame fed with a manganese salt. LECOQ found them in the spark-spectrum of manganese chloride. It was CASARETTO who first attempted to systematise these bands and found that a few of them indicated a special structure without distinct or defined band heads. EDER and VALENTA<sup>2</sup> published the photographs of these bands and determined the wavelengths of the band heads. They attributed these bands to MnO and their supposition was supported by the fact that these bands are strongly developed in a manganese arc burning in an atmosphere of oxygen. MECKE and

<sup>1</sup> KAYSER, H.: Handbuch der Spektroskopie, Bd. V, S. 768, 1910.

<sup>2</sup> EDER, J. M., and E. VALENTA: Atlas Typischer Spektren. Wien 1911.

GUILLERY<sup>3</sup> in 1927 published a quantum vibrational analysis of these bands. SEN GUPTA<sup>4</sup> in 1934 added a number of newer band heads to the former list and slightly modified the band head formula on the basis of his newly obtained data. But as in his observations a number of band heads, namely, (4, 0), (5, 0), (6, 4) and (6, 5) referred to in the earlier papers were missing, the main objective of the present investigation was to search for these missing band heads. In the course of experiments, all these missing heads have been identified and in addition 15 new bands have been obtained extending up to a wavelength of nearly 4500 Å. The band head formula has also been slightly altered in order to fit in the newly detected band heads, the main features of the former analysis remaining unaltered. The values of  $\omega_e$  and  $x_e\omega_e$  for both the upper and the lower states are found to be more or less in agreement with the values given by MECKE and GUILLERY<sup>3</sup>. The dissociation energy of the lower state is found to be fairly in agreement with that obtained by SEN GUPTA<sup>4</sup>. The dissociation energy of the upper state has been calculated by the later extrapolation method of BIRGE<sup>5</sup>. The equilibrium internuclear distances for both the states of the molecule have been calculated from MORSE'S<sup>6</sup> relation as modified by CLARK<sup>7</sup>. From these and other observed data the potential energy curves for both the states have been drawn. From these curves the transition probabilities have been ascertained by applying Franck-Condon principle and they have been compared with the visual estimates of intensities of the band heads. The possible states of the atoms forming the MnO molecules in the upper state as well as in the lower state have been discussed from the observed data.

## 2. Experimental Arrangements

For the production of the spectrum in the present case, a vertical carbon electrode (+ve) was drilled and crystals of  $\text{MnCl}_2$  were inserted inside the hole. The negative electrode was a horizontal carbon rod. The flame of the arc produced between these electrodes was photographed. The arc was operated on a 220 volt d. c. circuit with a current varying from 3.5 to 5.5 amps. Different spectrograms were taken with time of exposure varying from 5 to 25 mins.

The spectrograms were taken in a Hilger Littrow-mounted prism spectrograph,  $E_1$ , with exchangeable optical systems of quartz and glass. The dispersion with the glass systems ranges approximately from

<sup>3</sup> MECKE, R., and M. GUILLERY: *Phys. Z.* **28**, 514 (1927).

<sup>4</sup> SEN GUPTA, A. K.: *Z. Physik* **91**, 471 (1934).

<sup>5</sup> BIRGE, R. T.: *Trans. Faraday Soc.* **25**, 707 (1929).

<sup>6</sup> MORSE, P. M.: *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).

<sup>7</sup> CLARK, C. H. D.: *Phys. Rev.* **47**, 238 (1935).

24 Å per mm. at about 6500 to 7 Å per mm. at about 4500 Å, and with the quartz system it ranges approximately from 49 to 18 Å per mm. at the above mentioned wavelengths respectively. ILFORD's special rapid panchromatic plates were used for photographing the spectrum.

In addition to the spectrograms taken in the Hilger spectrograph, a few spectrograms of MnO formerly taken by SEN GUPTA<sup>4</sup> with a 6 foot concave grating were also used for the present measurements.

The band heads were measured with a Gaertner precision comparator (M1201a). Neon and Iron lines were used as reference spectra for the present measurements.

Visual estimates of the intensities of the band heads were made from the plates taken with quartz and glass prism spectrographs.

### 3. Analysis and Results

The new data for the band heads observed together with their vibrational quantum assignments are given in the Table below. In the table,  $\lambda$  represents the wavelength in international angstroms,  $I$  is the

Table

$v', v''$	$\lambda$ (Å)	Estimated $I$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Obs.-Calc. (cm <sup>-1</sup> )	$v', v''$	$\lambda$ (Å)	Estimated $I$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Obs.-Calc. (cm <sup>-1</sup> )
5, 8	6633.68	1	15070.4	-3.4	0, 0	5582.22	10	17909.1	-0.5
4, 7	6592.12	2	15165.4	0.0	6, 5	5540.52	1	18043.8	-1.5
3, 6	6556.64	3	15247.5	-1.5	5, 4	5499.35	1	18178.9	-4.0
2, 5	6523.96	3	15323.9	-0.4	4, 3	5458.85	2	18313.8	+1.0
1, 4	6497.56	3	15386.1	-4.8	3, 2	5423.23	4	18434.1	-0.7
0, 3	6472.03	1	15446.8	-1.6	2, 1	5390.03	7	18547.6	-0.8
7, 9	6402.68	1	15614.1	+2.4	1, 0	5359.58	8	18653.0	-0.4
6, 8	6356.70	1	15727.1	-0.7	7, 5	5351.93	1	18679.7	-2.8
5, 7	6313.22	2	15835.4	-1.3	6, 4	5307.88	3	18834.7	-2.2
4, 6	6273.30	3	15936.2	-1.7	5, 3	5266.02	4	18984.4	+0.3
3, 5	6236.51	6	16030.2	-0.9	4, 2	5227.68	5	19123.6	-0.1
2, 4	6203.60	7	16115.2	-0.8	3, 1	5191.96	5	19255.2	0.0
1, 3	6174.75	7	16190.5	-1.7	2, 0	5158.93	4	19378.5	+0.1
0, 2	6148.26	2	16260.3	+1.1	7, 4	5133.55	3	19474.3	+0.2
7, 8	6108.62	1	16365.8	+0.8	6, 3	5090.65	2	19638.4	+0.2
6, 7	6062.41	?	16490.5	-0.2	5, 2	5050.29	3	19795.3	+0.4
5, 6	6019.41	2	16608.3	-0.9	4, 1	5013.03	2	19942.5	-1.6
4, 5	5980.61	2	16716.1	-3.9	3, 0	4977.18	2	20086.1	+0.9
3, 4	5943.75	4	16819.7	-3.1	7, 3	4930.77	2	20275.2	-0.2
2, 3	5910.11	5	16915.5	-1.7	6, 2	4888.89	1	20448.8	-0.2
1, 2	5879.51	9	17003.5	+0.5	5, 1	4849.40	1	20615.4	+0.1
0, 1	5853.12	6	17080.2	+0.6	4, 0	4812.17	1	20774.8	+0.7
7, 7	5837.32	2	17126.4	-1.5	7, 2	4741.22	?	21085.7	-0.5
6, 6	5790.91	2	17263.7	+0.5	6, 1	4701.02	?	21266.0	-3.4
5, 5	5748.34	4	17391.5	+0.3	5, 0	4660.90	?	21449.1	-3.8
4, 4	5709.39	4	17510.2	-1.4	8, 2	4605.53	1	21706.9	0.0
3, 3	5672.10	6	17625.3	+1.3	7, 1	4564.03	2	21904.3	-2.3
2, 2	5639.67	7	17726.6	-1.4	6, 0	4523.70	1	22099.6	+0.2
1, 1	5608.41	8	17825.4	+2.0					

visual estimate of the relative intensity of the band heads and  $\nu$  the vacuum wave-number in  $\text{cm}^{-1}$ . The last columns of the table represents the difference between the observed and the calculated wave-numbers. Magnified photographs of the spectra obtained in the glass as well as in the quartz prism spectrographs are reproduced in Figs. 1a, b and 2. Figs. 3 and 4 are reproductions of the two first order spectra taken with a 6 foot concave grating by SEN GUPTA<sup>4</sup>, which have also been used for the present measurements.

In the spectrograms all the bands formerly attributed to MnO by EDER and VALENTA<sup>2</sup>, MECKE and GUILLERY<sup>3</sup> and SEN GUPTA<sup>4</sup> have been observed. In addition, 15 new band heads have been identified and measured — some in the shorter and others in the longer wavelength regions and the present list includes bands up to 4523 Å. In all 57 band heads have been carefully measured from different plates. As observed by CASARETTO, a number of bands namely, (0, 0), (0, 1), (0, 2) and (0, 3) are actually found to have no distinct heads.

The vibrational analysis of the bands remains practically the same as was done by the previous workers. The band head formula has been slightly altered to fit in the newer data. A third order term of negligibly small coefficient becomes essential for the upper vibrational state of the molecule so that a good agreement between the observed and the calculated values may be established. This is what should have been naturally expected when the band heads are made up of lines of higher rotational quantum numbers and are far remote from the band origin.

The band head equation in terms of half quantum numbers for the whole system has been found to be,

$$\nu = 17949.19 + \left\{ 762.75 \left( v' + \frac{1}{2} \right) - 9.60 \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0.06 \left( v' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} - \left\{ 839.55 \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - 4.79 \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}. \quad (1)$$

The heat of dissociation for the lower state has been estimated from the observed data by the BIRGE-SPONER<sup>8</sup> linear extrapolation method. The value thus estimated is  $D''_0 = 33200 \text{ cm}^{-1} = 4.1$  electron volts. As the energy expression for the upper state contains a third degree term, the extrapolation curve method was attempted. But as this  $\Delta G(v)/v$  curve becomes asymptotic with the  $v$ -axis at higher extrapolated points,  $D'_0$  has been actually evaluated by the later extrapolation method suggested by BIRGE<sup>5</sup>. Here  $G(v) - G(0)$  is plotted against  $\Delta G(v)$  and the curve is found to be parabolic in form with higher extrapolated values. The point of intersection of this curve with the  $G(v) - G(0)$  axis directly gives the dissociation energy of the upper state. The value of  $D'_0$  estimated by the above method comes to  $22000 \text{ cm}^{-1}$  or 2.8 electron volts.

<sup>8</sup> BIRGE, R. T., and H. SPONER: Phys. Rev. **28**, 259 (1926).

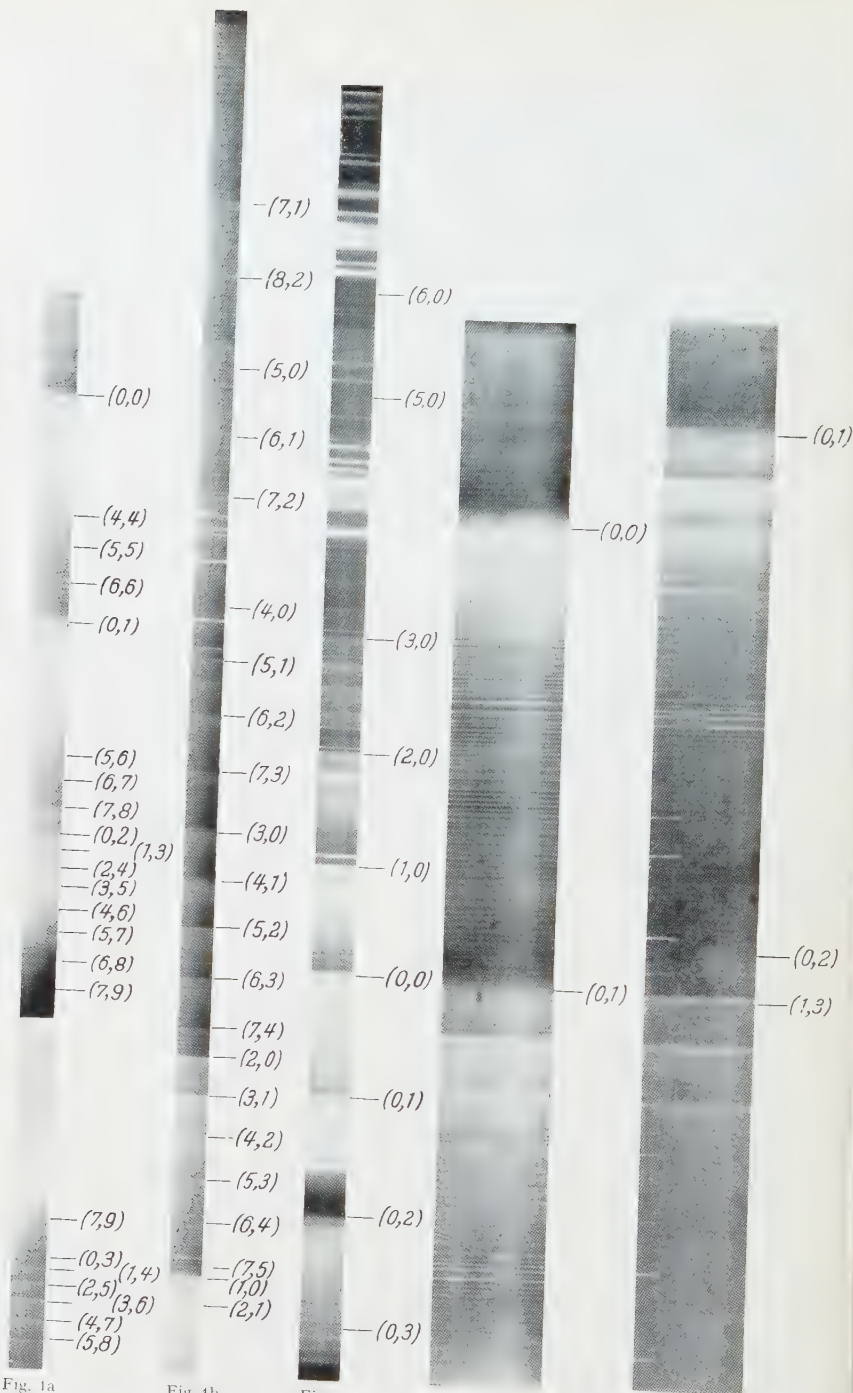


Fig. 1a

Fig. 1b

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Figs. 1 - 4. Bands of MnO. Fig. 1a and b. Hilger glass-spectrograph. Fig. 2. Hilger quartz spectrograph. Fig. 3 and 4. 1st order 6-foot concave grating

#### 4. Potential Energy Curves and Dissociation Products

The data obtained so far have been utilised in drawing the potential energy curves for both the states of the MnO molecule. These curves have been drawn according to MORSE's<sup>6</sup> relation because of its convenient form for practical manipulation. MORSE<sup>6</sup> showed that for diatomic molecules, the potential energy,  $U_r$ , can be expressed as a function of the internuclear distance,  $r$ . The form of this potential energy function is given by the relation,

$$U_r = E_e + D_e [1 - \varepsilon^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (2)$$

where  $E_e$  is the electronic energy which the molecule would possess if the nuclei were fixed in equilibrium positions;  $D_e$  is the energy of dissociation of the molecule in a given electronic state;  $a$  is a constant for the molecule for the particular state;  $r_e$  is the value of  $r$  corresponding to the equilibrium position and  $\varepsilon$  is the base of Napierian logarithm.

The relation (2) is valid when the allowed energy levels in a particular state is expressible in the form of a finite polynomial,

$$W(v) = h \left\{ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \kappa_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}. \quad (3)$$

As evident from the proposed band head formula, the lower state of MnO has the energy levels exactly of the form given in relation (3). The presence of the 3rd order term in the upper state to a certain extent restricts the use of Morse relation. But the fact that the coefficient of the 3rd order term is negligibly small, justifies the use of Morse function even for the upper state.

In relation (2), the term  $E_e$  vanishes for the ground state and has a fixed value in the upper state where  $r = r_e$ . This  $E_e$  is known from the band head formula. The value of  $a$  in relation (2) has been calculated from the relation,

$$a = \left\{ \frac{2\pi^2 \mu c \omega_e^2}{h D_e} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

where  $h$  and  $c$  have their usual significance,  $\mu$  = reduced mass of the molecule in atomic-weight units, and  $\omega_e$  = the frequency of vibration of infinitesimal amplitude about the equilibrium positions (reduced to  $\text{cm}^{-1}$ ).

Now in order to draw the potential energy curves according to relation (2), it is essential to evaluate the equilibrium internuclear distance  $r_e$ . But as no rotational analysis of MnO bands has been done as yet, the exact value of  $r_e$  cannot be ascertained. An approximate value of  $r_e$ , however, can be calculated from MORSE's<sup>6</sup> relation,

$$\omega_e r_e^3 = \text{constant}. \quad (4)$$

A still more reliable value can be obtained by using the relation proposed by CLARK<sup>7</sup>. C. H. D. CLARK noticed a kind of periodic variation in the

values of  $\omega_e r_e^3$  in the cases of simple nonhydride diatoms and suggested the relation,

$$\omega_e r_e^3 n^{\frac{1}{2}} = K \quad (5)$$

which is supposed to be more dependable than that proposed by MORSE.

In relation (5),  $K$  is a constant throughout any period of nonhydride diatoms or diatomic ions and  $n$  is the group number of the diatom,

which is equal to the number of valency electrons of the constituent atoms. It corresponds to the number of "shared" electrons as distinguished from the "non-bonding" electrons.

Now as the values of  $\omega_e$  and  $r_e$  for a few non-hydride diatoms belonging to the same period of variation as MnO are known, the values of  $r_e$  for both states of MnO have been computed from those data with the help of relation (5). The values of  $r_e$  thus calculated are respectively  $1.85 \times$

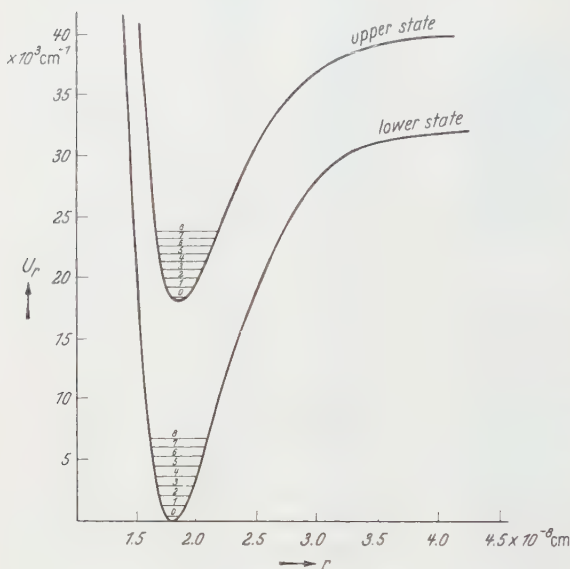


Fig. 5. Potential energy curves

$10^{-8}$  cm and  $1.79 \times 10^{-8}$  cm for the upper and the lower states. These values are in good agreement with those expected according to the inter-nuclear distance vs. atomic number curve given by HERZBERG<sup>9</sup>.

With these values of  $r'_e$  and  $r''_e$  and the calculated values of  $D'_e$  and  $D''_e$  as obtained from  $D'_0$  and  $D''_0$ , the potential energy curves for the states have been drawn. These are shown in Fig. 5. The vibrational energy levels on the same scale have been drawn for both states in these curves for ascertaining the transition probabilities according to the Franck-Condon principle.

The continuous curve in Fig. 6 shows a Condon parabola drawn from the visual estimates of the intensities as given in the Table. The broken curve on the same figure gives the Condon parabola as obtained from transition probabilities, plotted as hollow circles in the figure. The two parabolas are almost identical in form excepting a slight diverging nature of the theoretical curve at higher values of  $v'$  and  $v''$ .

<sup>9</sup> HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, chap. VIII, p. 458, fig. 204. 1955.

Again since the values of  $D'_0$  and  $D''_0$  are known and the energy difference between  $v=0$  levels of the two molecular states, i. e.  $E_{\text{mol}}$ , is known from the curves as  $17910 \text{ cm}^{-1}$ , the atomic energy difference between the two dissociated states, i. e.,  $E_{\text{atom}}$ , can also be calculated from the relation,

$$E_{\text{mol}} + D'_0 = D''_0 + E_{\text{atom}}. \quad (6)$$

Since  $D'_0 = 22000 \text{ cm}^{-1}$  and  $D''_0 = 33200 \text{ cm}^{-1}$ , we have,

$$E_{\text{atom}} = 6710 \text{ cm}^{-1}.$$

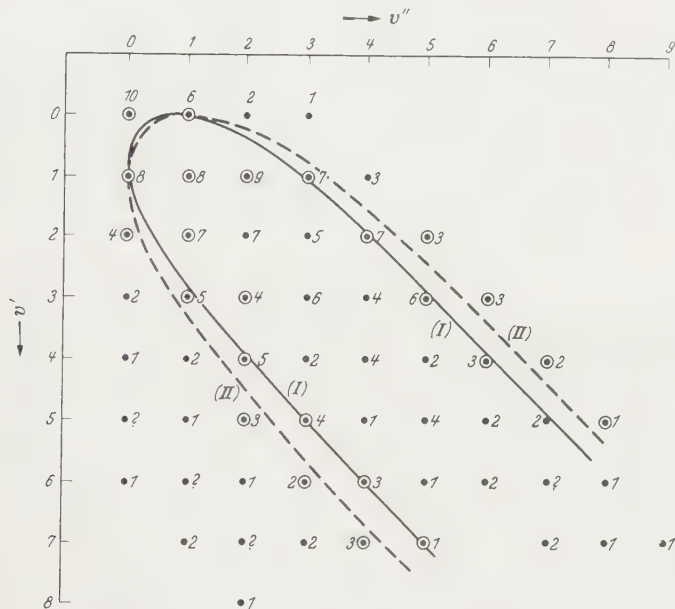


Fig. 6. Condon Parabolas. Curve (I): From estimated intensities. Curve (II): From transition probabilities as obtained from P.E. curves. (The numerals indicate the estimated intensities)

From the line spectrum data given by BACHER and GOUDSMIT<sup>10</sup>, it is found that the energy interval between the two excited states,  ${}^6D$  and  ${}^4D$ , of Mn is equal to  $6245 \text{ cm}^{-1}$  which is very close to the value of  $E_{\text{atom}}$  evaluated above, and may be supposed to be identical within the error limits. So the lower state of MnO, which is probably the ground state, may be supposed to be derived from Mn  $[3d^6({}^5D) 4s, {}^6D] + \text{O}[2s^2 2p^4, 3P]$ . The upper state may as well be supposed to originate from  $[3d^6({}^5D) 4s, {}^4D]$  state of Mn and 3P state of normal oxygen.

My best thanks are due to Prof. A. K. SEN GUPTA, RASH BEHARI GHOS Professor of Applied Physics, University of Calcutta, for his valuable guidance and helpful suggestions and also for offering me all kinds of facilities to carry out this work in his laboratory.

<sup>10</sup> BACHER, R. F., and S. GOUDSMIT, Atomic Energy States (1932).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Das Gammaspektrum des $^{81}_{34}\text{Se}$

Von

I. Y. KRAUSE, W.-D. SCHMIDT-OTT, K.-W. HOFFMANN  
und A. FLAMMERSFELD

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. Juli 1959)

The decay of  $\text{Se}^{81}$  (18 min) produced by neutron bombardement of natural Se and 98% enriched  $\text{Se}^{81}$  has been studied with the aid of scintillation-spectrometers. Gamma-rays have been observed and could be identified as belonging to the decay of  $\text{Se}^{81}$ , revealing three excited levels in  $\text{Br}^{81}$  at  $(282 \pm 3)$  keV,  $(565 \pm 6)$  keV and  $(820 \pm 10)$  keV. The branching ratios of the beta-components are 98,7% leading to the ground state and  $(0,06 \pm 0,03)\%$ ,  $(0,85 \pm 0,20)\%$  and  $(0,40 \pm 0,10)\%$  leading to the excited states, respectively. The 565 keV-level decays to the ground state directly or by a cascade-transition with nearly equal intensities, the 820 keV-level mainly by a direct transition.

### 1. Einleitung

Bei der Aktivierung des im Isotopengemisch zu 49,8% vorhandenen  $\text{Se}^{80}$  mit thermischen Neutronen wird mit einem Aktivierungsquerschnitt von  $0,5 b^1$  das  $\text{Se}^{81}$  gebildet, das mit einer Halbwertszeit von 18 min<sup>2,3</sup> zerfällt. Gleichzeitig entsteht mit einem Wirkungsquerschnitt von  $3 \cdot 10^{-2} b^1$  das  $\text{Se}^{81m}$  ( $T_{\frac{1}{2}} = 57 \text{ min}$ )<sup>2,4</sup>, das durch einen stark konvertierten Übergang<sup>5</sup> von 103 keV<sup>6</sup> das  $\text{Se}^{81}$  (18 min) nachbildet. Das  $\text{Se}^{81}$  macht einen erlaubten  $\beta^-$ -Übergang mit einer Energie von 1,38 MeV<sup>7</sup> in den Grundzustand des  $\text{Br}^{81}$ . Eine  $\gamma$ -Strahlung konnte beim Zerfall des  $\text{Se}^{81}$  bisher nicht nachgewiesen werden<sup>8</sup>. Beim  $\text{Br}^{81}$  ist ein Anregungsniveau von 278 keV bekannt, das durch Coulomb-Anregung erreicht wurde<sup>9</sup>. Von einem 268 keV-Niveau<sup>10</sup> ( $T_{\frac{1}{2}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ ), das bei einem  $(\gamma, \gamma')$ -Prozeß gebildet wird, steht noch nicht fest, ob es dem  $\text{Br}^{79}$  oder  $\text{Br}^{81}$  zuzuordnen ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach  $\gamma$ -Strahlung beim Zerfall des  $\text{Se}^{81}$  (18 min) gesucht, um festzustellen, ob Übergänge in angeregte Niveaus des  $\text{Br}^{81}$  stattfinden.

<sup>1</sup> HUGHES, D. J., u. R. B. SCHWARTZ: Neutron Cross Sections, N.Y. 1958.

<sup>2</sup> YTHIER, C., u. G. HERRMANN: Z. Elektrochem. **58**, 630 (1954).

<sup>3</sup> APERS, D. J., P. C. CAPRON u. L. J. GILLY: J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 23 (1957).

<sup>4</sup> WÄFFLER, H., u. O. HIRZEL: Helv. phys. Acta **21**, 200 (1948).

<sup>5</sup> DRABKIN, G. M., V. I. ORLOV u. L. I. RUSINOV: Izvest. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. **19**, 324 (1955).

<sup>6</sup> RUTLEDGE, W. C., J. M. CORK u. S. B. BURSON: Phys. Rev. **86**, 775 (1952).

<sup>7</sup> BERGSTRÖM, L., u. S. THULIN: Phys. Rev. **76**, 1718 (1949).

<sup>8</sup> GLENDENIN, L. E.: NNS-PPR **9**, 596 (1951).

<sup>9</sup> WOLICKI, E. A., L. W. FAGG u. E. H. GEER: Phys. Rev. **105**, 238 (1957).

<sup>10</sup> DUFFIELD, R. B., u. S. H. VEGORS: Phys. Rev. **112**, 1958 (1959).

## 2. Messung der $\gamma$ -Strahlung

Metallisches Se im natürlichen Isotopengemisch (Reinheit 99,99%) wurde 20 min mit langsamen Neutronen bestrahlt, die aus der Reaktion

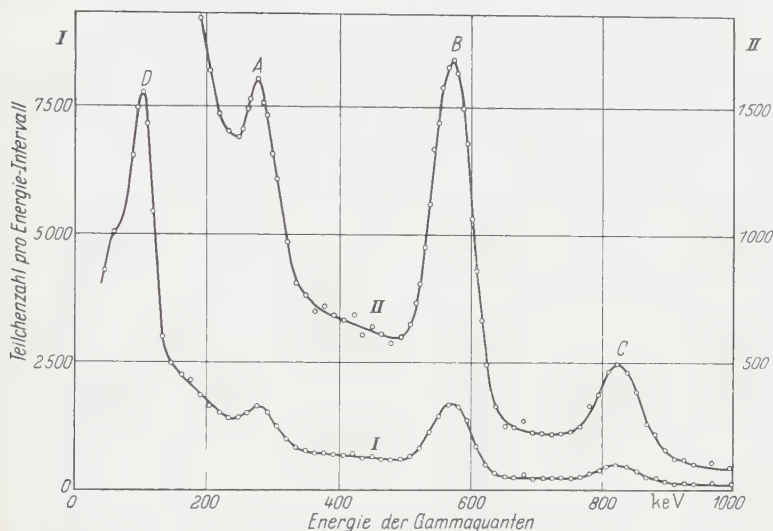


Fig. 1.  $\gamma$ -Spektrum des  $\text{Se}^{81}$ , gemessen mit einem 8,9 cm  $\varnothing \times$  8,9 cm NaJ-Lochkristall. A, B, C: Linien des  $\text{Se}^{81}$  (18 min); D: 103 keV-Linie des  $\text{Se}^{81m}$  (57 min)

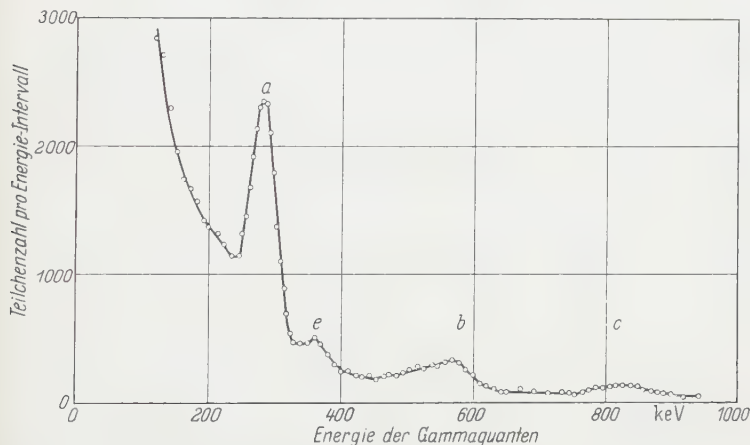


Fig. 2.  $\gamma$ -Spektrum des Se, gemessen mit einem 5,1 cm  $\varnothing \times$  5,1 cm NaJ-Kristall, Präparatabstand 3 cm. a, b, c: Linien des  $\text{Se}^{81}$ ; e: 350 keV-Linie<sup>14</sup> des  $\text{Se}^{83}$

Be ( $d, n$ ) im Kaskadenbeschleuniger des Instituts gewonnen wurden. Die Untersuchung der Präparate auf ihre  $\gamma$ -Aktivität geschah mit verschiedenen NaJ-Kristallen. Fig. 1 zeigt das  $\gamma$ -Spektrum, das mit einem NaJ-Lochkristall (Kristalldimensionen: 8,9 cm  $\varnothing$ , 8,9 cm hoch; Bohrung:

1,9 cm  $\varnothing$ , 5,4 cm tief) 20 min nach der Bestrahlung gemessen und mit einem photographischen Impulsspektrographen<sup>11</sup> aufgezeichnet wurde. Dazu befand sich das Präparat in einer Plexiglaskapsel im Inneren des Lochkristalls. Außer der bekannten 103 keV-Linie des  $\text{Se}^{81m}$  (57 min) konnten drei neue Linien (*A*, *B*, *C* in Fig. 1) nachgewiesen werden. Der Untergrund ist Bremsstrahlung, wie durch eine Vergleichsmessung mit der  $\beta$ -Strahlung des  $\text{P}^{32}$  gezeigt werden konnte. Zur Energieeichung wurde das Spektrum der Vernichtungsstrahlung des  $\text{Cu}^{64}$  aufgenommen, das eine Linie von 511 keV (Nachweis eines Quants) und eine Linie bei 1,02 MeV (gleichzeitiger Nachweis beider Quanten) zeigt. Damit konnte die Energie der Linien *B* und *C* zu  $(565 \pm 6)$  keV und  $(820 \pm 10)$  keV festgelegt werden.

Die Energie der Linie *A* wurde aus der Messung der  $\gamma$ -Strahlung mit einem 5,1 cm  $\varnothing \times 5,1$  cm NaJ-Kristall von außen (Fig. 2, Linie *a*) mit größerer Genauigkeit bestimmt. Zur Eichung diente hier die Linie des  $\text{Hg}^{203}$  mit 278,3 keV<sup>12</sup> und des  $\text{Au}^{198}$  mit 411,7 keV<sup>13</sup>. Als Energie für die Linie *a* ergab sich der Wert  $(282 \pm 3)$  keV.

Im Energiebereich von 820 keV bis 1,4 MeV wurde mit dem 8,9 cm  $\varnothing \times 8,9$  cm Lochkristall, im Bereich von 15 bis 100 keV mit einem 2 mm dicken NaJ-Kristall nach  $\gamma$ -Linien gesucht. Bei einem Präparat von 98%ig angereichertem  $\text{Se}^{80}$  konnten keine Linien nachgewiesen werden.

### 3. Zuordnung der $\gamma$ -Linien

*a) Zeitlicher Abfall der  $\gamma$ -Intensität.* Zur Bestimmung des zeitlichen Abfalls wurde bei der Messung von außen (Fig. 2) ein Einkanaldiskriminator auf die 282 keV-Linie eingestellt und die Zählrate alle 10 min registriert. Der Abfall, der über 9 Std verfolgt wurde, konnte in zwei Komponenten von 18 und 57 min zerlegt werden. In gleicher Weise und mit dem gleichen Ergebnis wurde der Abfall der 565 keV- und der 820 keV-Linie im NaJ-Lochkristall (Fig. 1) gemessen. Das zeitliche Abklingen der  $\gamma$ -Intensität wurde mit dem der  $\beta$ -Strahlung verglichen. Aus der Übereinstimmung der Abfallkurven konnte die  $\gamma$ -Strahlung dem Zerfall des  $\text{Se}^{81}$  (18 min) zugeordnet werden. Ein direkter  $\beta$ -Zerfall des  $\text{Se}^{81m}$  (57 min) in angeregte Zustände des  $\text{Br}^{81}$  konnte nicht nachgewiesen werden. Seine Intensität müßte kleiner sein als 0,4% aller  $\text{Se}^{81m}$ -Zerfälle.

*b)  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessung.* Zur weiteren Identifizierung der  $\gamma$ -Strahlung wurde diese in Koinzidenz mit der  $\beta$ -Strahlung gemessen. Eine mit 2 mg/cm<sup>2</sup> Se bedampfte Zapon-Folie wurde zwischen die Hälften

<sup>11</sup> HUNT, W. A., W. RHINEHART, J. WEBER u. D. J. ZAFFARANO: Rev. Sci. Instr. **25**, 268 (1954).

<sup>12</sup> WOLFSON, J. L.: Canad. J. Phys. **34**, 256 (1956).

<sup>13</sup> MULLER, D. E., C. H. HOYT, D. J. KLEIN u. D. W. M. DUMOND: Phys. Rev. **88**, 775 (1952).

eines Anthrazen-Spalkristalls gebracht und in dieser Anordnung aktiviert. Zur Messung tauchte der Anthrazenkristall, der zum Nachweis der Elektronen diente, in die Öffnung des NaJ-Lochkristalls ein. In Koinzidenz der beiden Nachweisgeräte wurde das  $\gamma$ -Spektrum gemessen. Mit einem Auflösungsvermögen des Koinzidenzkreises von  $3 \cdot 10^{-7}$  sec ergab sich das gleiche Flächenverhältnis zwischen den  $\gamma$ -Linien wie ohne Koinzidenz (Fig. 4). In Antikoinzidenz mit den  $\beta^-$ -Strahlen traten bei gleichem zeitlichen Auflösungsvermögen die drei  $\gamma$ -Linien nicht auf. Daraus folgt als obere Grenze für die Lebensdauer der Anregungsniveaus  $3 \cdot 10^{-7}$  sec.

c) *Messung mit angereichertem  $\text{Se}^{80}$ .* Es wurde ferner im NaJ-Lochkristall eine Vergleichsmessung mit 50 mg des zu 98% angereicherten Isotops  $^{80}\text{Se}$  und mit der doppelten Menge Se im natürlichen Isotopengemisch ausgeführt. Die Intensität der  $\gamma$ -Linien, bezogen auf gleiche Mengen des Isotops  $\text{Se}^{80}$ , stimmt im Rahmen des Meßfehlers von 3% überein. Bei Aktivierung des Präparats mit unverlangsamten Neutronen ergab sich nur eine sehr geringe Intensität. Somit kann eindeutig geschlossen werden, daß die drei hier gemessenen  $\gamma$ -Linien dem  $\text{Se}^{81}$  und keinem anderen Isotop $^{14}$  zuzuordnen sind.

#### 4. Intensität der $\gamma$ -Strahlung

Beim Vergleich der  $\gamma$ -Spektren fällt auf, daß die 565 keV-Linie in Fig. 1 (Messung mit dem Lochkristall) gegenüber der gleichen Linie in Fig. 2 (Präparat außerhalb des Kristalls) eine große Intensität hat, während die 282 keV-Linie nahezu verschwunden ist. Dieser Unterschied kann nicht durch die verschiedenen Ansprechwahrscheinlichkeiten der Kristalle erklärt werden. Der Effekt beruht darauf, daß im Lochkristall in Kaskade aufeinanderfolgende Quanten summiert werden, daß daher bei einem hinreichend großen Kristall die Lage der Linien den Anregungsenergien und die Flächen den Besetzungszahlen der Niveaus entsprechen. Dagegen werden mit dem Präparat in genügend großer Entfernung vom Kristall die Intensitätsverhältnisse der ausgesandten 282 keV-, 565 keV- und 820 keV-Quanten gemessen.

Eine Besonderheit beim hier betrachteten Zerfall sind in Fig. 1 die nahezu gleichen Linienabstände, die auf fast gleiche Energieabstände der Anregungsniveaus schließen lassen. Diese unterscheiden sich so wenig voneinander, daß die 282 keV-Linie in Fig. 2 die gleiche Linienbreite wie die 279 keV-Eichlinie des  $\text{Hg}^{203}$  zeigt, obwohl sie Übergänge zwischen verschiedenen benachbarten Anregungsniveaus enthält. Das bedeutet die Schwierigkeit für die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen  $\gamma$ -Übergänge.

\* Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England.

<sup>14</sup> COCHRAN, R. G., u. W. W. PRATT: Phys. Rev. **113**, 852 (1959).

Eine Überlegung zeigt, daß die Flächenverhältnisse von drei in verschiedener Geometrie gemessenen Spektren herangezogen werden müssen, um die Häufigkeiten der Übergänge zu ermitteln. Außer der Messung mit dem  $8,9 \text{ cm } \varnothing \times 8,9 \text{ cm}$  Lochkristall und dem  $5,1 \text{ cm } \varnothing \times 5,1 \text{ cm}$  NaJ-Kristall wurde deshalb noch eine dritte Messung mit einem kleinen Lochkristall (Kristalldimensionen:  $4,4 \text{ cm } \varnothing$ ,  $5,1 \text{ cm}$  hoch; Bohrung:  $1,9 \text{ cm } \varnothing$ ,  $3,8 \text{ cm}$  tief) ausgeführt. Die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Kristalle, deren Kenntnis zur Auswertung nötig war, wurden berechnet und nach verschiedenen Methoden<sup>15</sup> gemessen, wobei sich gute Übereinstimmung ergab.

### 5. Zerfallsschema

Auf Grund der Messungen erhält man das in Fig. 3 angegebene Zerfallsschema mit den relativen Besetzungszahlen von  $(5 \pm 2)\%$  für das 282 keV-Niveau,  $(65 \pm 3)\%$  für das 565 keV-Niveau und  $(30 \pm 3)\%$  für das 820 keV-Niveau. Das 565 keV-Niveau geht etwa zu gleichen Teilen durch einen direkten und durch einen Kaskadenübergang in den Grundzustand über, das 820 keV-Niveau vorwiegend durch Emission von

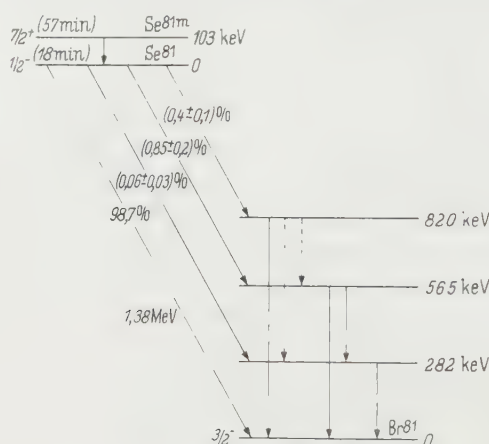


Fig. 3. Zerfallsschema des  $\text{Se}^{81}$ . Spinnzuordnung nach DRABKIN et al.<sup>5</sup>

820 keV-Quanten. Mindestens einer der beiden in Fig. 3 gestrichelt gezeichneten Übergänge, die vom 820 keV-Niveau ausgehen, tritt mit geringer Intensität auf. Das folgt aus einer Messung, bei der 565 keV-Quanten in Koinzidenz mit der 282 keV-Linie nachgewiesen wurden. Der Effekt ist so groß, daß ihn Störungen durch  $\text{Se}^{83}$  (26 min)<sup>14</sup> nicht erklären können.

Von eigentlichem Interesse sind die  $\beta^-$ -Verzweungsverhältnisse, die aus den relativen Besetzungszahlen der Niveaus durch Vergleich der

<sup>15</sup> SCHMIDT-OTT, W.-D.: Z. Physik **154**, 294 (1959).

Intensität einer  $\gamma$ -Linie mit der Zahl der  $\beta^-$ -Zerfälle bestimmt wurden. Dazu wurde am gleichen Präparat mit dem unter 3b) beschriebenen Anthrazenkristall die Zahl der  $\beta^-$ -Strahlen gemessen und mit dem Lochkristall (8,9 cm  $\varnothing \times$  8,9 cm) die Zahl der in der 565 keV-Linie nachgewiesenen Quanten bestimmt. Die gewonnenen absoluten  $\beta^-$ -Verzweigungsverhältnisse sind in Fig. 3 eingetragen. Damit konnten die  $\log f/t$ -Werte für die einzelnen  $\beta^-$ -Übergänge bestimmt werden: 4,7 für den Übergang ins Grundniveau, 7,6, 5,9 und 5,6 für die Übergänge zum 282 keV-, 565 keV- und 820 keV-Niveau.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können mit den bisherigen verglichen werden. Der erste angeregte Zustand von  $(282 \pm 3)$  keV dürfte mit dem von WOLICKI u. Mitarb.<sup>9</sup> durch Coulomb-Anregung des  $\text{Br}^{81}$  erreichten 278 keV-Niveau übereinstimmen. Das von DUFFIELD und VEGORS<sup>10</sup> dem  $\text{Br}^{79}$  oder  $\text{Br}^{81}$  zugeordnete 268 keV-Niveau, das eine Lebensdauer von  $3,7 \cdot 10^{-5}$  sec besitzt, tritt hier nicht auf. Die im vorliegenden Experiment gefundenen  $\gamma$ -Übergänge folgen der  $\beta^-$ -Strahlung innerhalb einer Zeit  $t < 3 \cdot 10^{-7}$  sec.

Herrn cand. phys., Dr. med. vet. A. HAUG danken wir für die Hilfe bei Voruntersuchungen. Unser Dank gilt auch der Research Corporation, N.Y., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesatomministerium für die Förderung der Arbeit durch bereitgestellte Mittel.

## Zum gegenwärtigen Stand der Diracschen kosmologischen Hypothesen

Von

P. JORDAN

(Eingegangen am 20. Juli 1959)

DIRACS two hypotheses about variation of the constant of gravitation and of the mass of the universe are discussed with regard to the remarks made by FIERZ concerning the authors attempt to give a coherent theory leading to DIRACS two cosmological laws as its consequences. Though at first sight it seems that the results of FIERZ would be contrary to the idea of any inconstancy of the mass of the universe, they do not make impossible a theory allowing separate three-dimensional spaces to unite and to add their masses. A direct measurement of the variation of the constant of gravitation is not yet possible, but further progress of methods of measurement probably will allow a direct examination of this hypothesis. Many facts in the realm of geology and geophysics, and concerning the structure and history of the moon, to be discussed in detail elsewhere, indicate very strongly that diminution of the constant of gravitation during the development of the universe is an empirical fact. At the other hand AMBARZUMIANS results about formation of stars and galaxies strongly support the idea that these processes may be interpreted at the basis of uniting spaces.

### § 1. Einleitung

Vor geraumer Zeit hat DIRAC folgende zwei Hypothesen ausgesprochen: Im Laufe der Weltentwicklung nimmt 1. die Gravitationskonstante ab (umgekehrt proportional dem Weltalter) und 2. die Weltmasse zu (proportional dem Quadrat des Weltalters). Obwohl DIRAC selber diese Hypothesen nicht weiter verfolgt (und sogar die zweite wieder aufgegeben) hat, so hat doch der Verfasser diesen Hypothesen ausgedehnte Untersuchungen gewidmet, die zum Teil auch von anderen Verfassern weiter geführt sind (G. LUDWIG, C. MÜLLER, O. HECKMANN, W. FRICKE, W. GRESSMANN, E. SCHÜCKING, J. EHLERS, W. KUNDT, W. PAULI, K. JUST). Ferner haben J. FISHER, H. J. BINGE sowie R. H. DICKE<sup>1</sup> beachtenswerte Gedanken betreffs der geophysikalischen Bedeutung der Hypothese I vorgetragen, während W. PAULI die Klärung der physikalischen Deutung der vom Verfasser erörterten Feldgleichungen wesentlich gefördert hat. Im Jahre 1955 wurde der damalige Stand der Dinge in der zweiten Auflage meines Buches „Schwerkraft und Weltall“<sup>2</sup> zusammenfassend dargestellt. Unabhängig von meinen Untersuchungen hat Y. THIRY parallele Untersuchungen ausgeführt.

<sup>1</sup> DICKE, R. H.: Rev. Mod. Phys. 29, 355 (1957).

<sup>2</sup> Bei Vieweg-Braunschweig.

Inzwischen hat M. FIERZ<sup>3</sup> in Weiterführung der von PAULI gegebenen Hinweise nach einer bestimmten Seite hin eine wohl abschließende Klärung der zur Erörterung stehenden grundsätzlichen Fragen gegeben. Schließt man sich den von FIERZ mitgeteilten Erwägungen an — und es scheint mir, daß sie tatsächlich zwingend sind — so scheint es zunächst, daß die Diracsche Hypothese II nicht mehr vertretbar ist, da weder die vom Verfasser geprüften, noch überhaupt irgendwelche aus einem Variationsprinzip ableitbaren Feldgleichungen bei richtiger (zwangsläufig vorgeschriebener) physikalischer Deutung eine Durchbrechung der Massenerhaltung zulassen. Dieser Punkt ist übrigens auch von — wohl entscheidender — Bedeutung für die von F. HOYLE und einigen anderen Verfassern ausgearbeiteten Theorien eines „stationären Kosmos“ mit einer im Raume ständig stattfindenden, für Kubikzentimeter und Sekunde äußerst geringfügigen Neuerzeugung von Materie: Diese Hypothese kann nicht durch Lagrange-Feldgleichungen ausgedrückt werden.

Im folgenden soll die Frage, ob die Diracsche Hypothese II danach noch aufrechterhalten werden kann, besprochen werden. Eine kurze Erläuterung der Ergebnisse von FIERZ ist vorangestellt. Außerdem sollen einige Bemerkungen vorgetragen werden, welche sich auf die Möglichkeiten empirischer Prüfung der Diracschen Hypothesen beziehen.

## § 2. Präzisierung des Variationsprinzips nach FIERZ

In den Untersuchungen des Verfassers wurde dem Variationsprinzip der gewohnten Gravitationstheorie mit  $\kappa = \text{const}$  ein etwas allgemeineres gegenübergestellt. Für das Einstein-Maxwellsche Vakuumfeld lautet ja das Variationsproblem in geläufiger Bezeichnungsweise

$$\left. \begin{aligned} \delta \int \left( G - \frac{\kappa}{2c^2} F_{kl} F^{kl} \right) d\tau &= 0, \\ d\tau &= \sqrt{-g} dx^{(0)} \dots dx^{(3)}; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

für Anwesenheit von Materie haben wir zur Lagrange-Funktion des Maxwell-Feldes diejenige der Materie hinzuzufügen, die etwa aus einem Materie-Wellenfeld in üblicher Weise gebildet werden kann.

Den Ansatz (1) verallgemeinern wir nun zu

$$\delta \int \kappa^\eta \left( G - \zeta \frac{\kappa_{ij} \kappa^i}{\kappa^2} - \frac{\kappa}{2c^2} F_{kl} F^{kl} \right) d\tau = 0 \quad (2)$$

mit zwei Zahl-Konstanten  $\eta, \zeta$ . Zu  $\zeta$  ist zu sagen, daß es groß sein muß, etwa  $10^2$  oder größer, um keine empirisch unrichtige Veränderungen betreffs des Merkurperihels und ähnlicher Effekte zu ergeben. Der

<sup>3</sup> FIERZ, M.: Helv. Phys. Acta **29**, 128 (1956).

Wert von  $\eta$  ist ohne Einfluß auf viele der durch die entstehenden Feldgleichungen gestellten *mathematischen* Probleme — die Lösungen können umtransformiert werden — aber wesentlich für die physikalische Deutung der Theorie. In meinen früheren Untersuchungen ist zunächst durchweg  $\eta = 1$  angenommen worden; jedoch wurde in meinem Buche (S. 172) schon kurz hervorgehoben, daß Gründe bestehen (in Rücksicht auf die „Paulische Konformtransformation“), statt dessen  $\eta = -1$  als den richtigen Wert anzusehen (sofern man überhaupt diese Theorie für diskutierbar hält).

Das Ergebnis der Untersuchung von FIERZ ist nun das, daß in der Tat nur der Wert  $\eta = -1$  benutzt werden kann im Versuch einer Rechtfertigung der Diracschen Hypothese eines *veränderlichen* Skalars  $\kappa$  (noch getrennt von der Aussage, daß  $\kappa$  umgekehrt proportional dem Weltalter sei). Das Variationsproblem (2) bekommt dann also die Gestalt

$$\delta \int \left( \frac{G}{\kappa} - \zeta \frac{\kappa_{|j} \kappa^{|j}}{\kappa^3} - \frac{1}{2c^2} F_{kl} F^{kl} \right) d\tau = 0. \quad (3)$$

Die von FIERZ hierfür angeführten Gründe, die mir überzeugend scheinen, sind folgende:

A. Ein anderer Wert  $\eta$  würde eine von  $\kappa$  abhängige Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = \kappa^{1+\frac{1}{\eta}}$  des Vakuums bedingen. Dies wurde auch von LICHNEROWICZ schon früher bemerkt. Eine kosmologische Veränderlichkeit der Feinstrukturkonstanten, die sich bei veränderlichem  $\epsilon_0$  ergeben müßte, ist empirisch ausgeschlossen, seitdem der Hubble-Effekt auch an der 21 cm-Linie gemessen werden konnte. Auch ist theoretisch die Überzeugung, daß die Feinstrukturkonstante eine *wirkliche* Konstante sei, gestützt durch die Heisenbergsche Theorie der Elementarteilchen.

B. Nur bei  $\eta = -1$  wird die physikalisch notwendige Forderung erfüllt, daß die (klassisch vorgestellten) Massenpunkte sich auf den Geodätischen der Metrik  $g_{kl}$  bewegen (nicht etwa einer konform verzerrten Metrik), und daß die Gravitationskonstante als Verhältnis von schwerer zu träger Masse definierbar ist.

C. Gleichwertig mit B. ist die Forderung, daß die Compton-Wellenlängen der Elementarteilchen raumzeitlich konstant sein sollen, so daß diese Wellenlängen zur Definition des Längenmaßes  $ds$  benutzt werden können. (Konstantes Verhältnis dieser Wellenlängen zum Bohrschen Wasserstoffradius erfordert wiederum die *Vermeidung* der unter A. erwähnten veränderlichen Dielektrizitätskonstante des Vakuums mit daraus folgender Veränderlichkeit der Feinstrukturkonstante.)

Für den Wert  $\eta = -1$ , aber auch *nur* für diesen, werden diese physikalischen Erfordernisse A, B, C erfüllt.

### § 3. Experimentelle Prüfungsmöglichkeiten für Hypothese I durch Präzisionsmessung der Schwerkraft

Ob die Hypothese I, also die der fortschreitenden Abnahme der Gravitationskonstanten, zutrifft, könnte vielleicht schon in absehbarer Zeit unmittelbar durch Messung geprüft werden. Es ist nämlich, wie ich von Herrn R. VIEWEG erfahre, damit zu rechnen, daß Absolutmessungen der Schwerkraft auf der Erdoberfläche in naher Zukunft mit einer Genauigkeit von mindestens sechs Dezimalen ermöglicht werden können, und daß Vergleichsmessungen sogar zu einer Genauigkeit von neuen Dezimalen getrieben werden könnten. Auch sind andere Messungsmethoden ebenfalls bis in die Nähe der hier diskutierten Effekte gelangt. Gravimetrische Messungen erlauben bereits, periodische Schwankungen der Schwere zu messen, die der 9. Dezimale entsprechen<sup>4</sup>. Es ist daher wahrscheinlich, daß ausreichende Meßgenauigkeit erzielt werden kann, um über die vermutete fortschreitende zeitliche Veränderung der Schwerkraft an der Erdoberfläche innerhalb eines Zeitraums von etwa 10 Jahren zu entscheiden — wobei man freilich zwecks Gewinnung überzeugender Ergebnisse Messungen an verschiedenen, weit getrennten Orten durchführen müßte, um lokale Effekte mit Sicherheit auszuschließen.

Dabei würde die Messung einer etwaigen zeitlichen Änderung der Schwerkraft an der Erdoberfläche offenbar *zwei* Effekte in ihrer summierten Wirkung messen, nämlich erstens die Änderung der Gravitationskonstanten selber, und zweitens die Wirkung der damit verknüpften *Expansion der Erde*, welche durch Zunahme der Entfernung vom Erdmittelpunkt eine zusätzliche Schwerkraftverminderung ergeben müßte. Beide Anteile dürften größenordnungsmäßig nicht sehr verschieden sein: Für die jährliche Vergrößerung des Erdradius käme die Größenordnung eines Millimeters in Betracht, oder relative Vergrößerung um  $10^{-10}$ .

### § 4. Einfluß einer Veränderlichkeit von $\kappa$ auf die Erdrotation

Es liegt ferner nahe, daran zu denken, daß die als Folge einer Abnahme von  $\kappa$  zu erwartende Erdexpansion eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes der Erde ergeben muß. Die danach zu erwartenden Änderungen der Erdrotation fallen tatsächlich in die Größenordnung der empirisch vorhandenen Inkonzanz der Drehung der Erde. Trotzdem sind die Aussichten, hieran die Diracsche Hypothese prüfen zu können, leider nicht günstig.

Die durch Quarzuhren, Ammoniak-Uhren und Cäsium-Uhren sehr genau zu messende Erdumdrehung läßt zeitliche Veränderungen

<sup>4</sup> TOMASCHKE, R.: Handbuch der Physik, Bd. XLVIII, S. 775. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

erkennen, die auf verschiedenen Umständen beruhen und zum Teil gut verständlich sind<sup>5</sup>. Es gibt eine jährlich periodische Veränderung der Drehgeschwindigkeit auf Grund der Tatsache, daß das Drehmoment der Erde zu einem Anteil der Größenordnung  $10^{-8}$  in den Windsystemen und Gezeitenbewegungen steckt. (Beide Anteile sind von gleicher Größenordnung.) Dazu kommen langsame aperiodische Änderungen, die nur etwa 1% der periodischen ausmachen, d. h. für die Änderung der Tagesdauer die Größenordnung von 1 msec pro Jahrhundert ergeben. Langsame Änderung der Meeresströmungen sowie Abschmelzen von Polareis könnten an diesen Änderungen der Tagesdauer mitbeteiligt sein in Anteilen, die sich kaum exakt bestimmen lassen. Wesentlicher Anteil ist die durch Flutreibung entstehende Übertragung von Drehimpuls der Erde auf den Mond; dieser Anteil ist rechnerisch untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß er in befriedigender Weise die astronomisch beobachtbare Vergrößerung des Drehimpulses des Mondes relativ zur Erde erklären kann, in Verbindung mit den Störungen durch andere Planeten, wie noch zu besprechen sein wird. Jedoch bezweifeln manche Verfasser, daß dieser Impulszunahme des Mondes wirklich eine entsprechende Impulsabnahme der Erde gegenübersteht; denn es gibt Gründe für die Vermutung<sup>1</sup>, daß die Gezeitenbewegung der Lufthülle infolge eines bereits von KELVIN untersuchten Resonanzeffektes eine ständige Kompensation dieser Drehimpulsabnahme ergibt, auf Grund der Anziehung der Sonne auf die Erde, unter Umwandlung von Bahn-Drehimpuls der Erde in Eigen-Drehimpuls. Da außerdem die säkulare Variation des erdmagnetischen Feldes vermuten läßt, daß die Verteilung des Drehimpulses der Erde auf ihre inneren und äußeren Anteile nicht exakt konstant ist, ergeben sich weitere Unsicherheiten, die der Abtrennung und Erkennung eines der Erdexpansion entsprechenden Anteiles in der Änderung der Tageslänge entgegenstehen.

Die Erhaltung des Drehimpulses in einem gravitationsbedingten Zweikörperproblem muß dazu führen, daß der mittlere Abstand der beiden Körper sich umgekehrt proportional zu  $\kappa$  ändert, und die Umlaufzeit proportional zu  $\kappa^{-2}$ . (Diese Abstandsvergrößerung dürfte, wie in meinem Buch erläutert, für die Theorie der Entstehung von Doppelsternen und von Planetensystemen von wesentlicher Bedeutung sein.) Die entsprechende Vergrößerung der Jahreslänge kann astronomisch nicht erfaßt werden. Beim Monde ergibt sich hieraus, wenn exakte umgekehrte Proportionalität von  $\kappa$  mit dem Weltalter angenommen und dieses gleich  $6 \cdot 10^9$  Jahre gesetzt wird, eine „säkulare Beschleunigung“ von  $-0,5''$ . Empirisch hat der Mond eine säkulare Beschleunigung von  $+10''$ ; diese beruht zu annähernd gleichen Teilen auf

<sup>5</sup> SPENCER-JONES, H.: Handbuch der Physik. Bd. XLVII, S. 1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

planetarischen Störungen (schon von LAPLACE untersucht) und auf der irdischen Flutreibung. Der erstgenannte Anteil könnte heute wohl mit elektronischen Rechenmaschinen mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden. Der zweite Anteil hingegen läßt schwerlich eine theoretische Ermittlung mit einer Ungenauigkeit von weniger als 10% zu; es wird daher auch an der Mondbewegung kaum eine Prüfung der Diracschen Hypothese möglich sein.

### § 5. Bedeutung der Diracschen Hypothese für die Morphologie der Erdkruste und des Mondes

Die Hypothese, daß eine durch Abnahme von  $\kappa$  bedingte Expansion der Erde schon seit ihrer Entstehung stattgefunden hat, bietet Erklärungsgrundlagen für eine Reihe von Tatsachen aus der Geophysik und Geologie, welche bislang teils unerklärt geblieben, teils in nur unzulänglicher, nicht überzeugender Weise erklärt waren. Hierauf war schon in meinem Buche eingegangen; jedoch kann jetzt — unter Heranziehung neuer empirischer Ergebnisse sowie unter Mitverwertung einiger früher noch nicht herangezogener Tatsachen — eine erweiterte Darstellung gegeben werden, welche an anderer Stelle vorgelegt werden soll. Die wichtigsten dabei zu berücksichtigenden Umstände sind:

A. Ozeanographische Untersuchungen (EWING) haben neuerdings das System der Tiefseegräben besser bekannt werden lassen.

B. Die kernphysikalischen Methoden der Altersbestimmung haben ein klareres Bild der (früher wegen des Fehlens von Versteinerungen sehr unzugänglich gewesen) präkambrischen Zeitabschnitte zu gewinnen erlaubt, deren gegenüber der seit Beginn des Kambriums verflossenen Zeit etwa sechsmal größere Dauer eine Richtigstellung gewisser traditioneller Lehrmeinungen ermöglicht hat, die durch die frühere Beschränkung der Untersuchungen auf einen zu kleinen erdgeschichtlichen Zeitabschnitt begünstigt waren: Angebliche weltweite Verschiedenheit von Ruhezeiten und Faltungszeiten, die noch dazu angeblich periodisch eintreten sollten; oder angebliche Beschränkung der Gebirgsfaltung auf die letzten 500 Millionen Jahre. In dem Bericht von J.T. WILSON, R.D. RUSSEL und R. McCANN FARQUHAR<sup>6</sup> steht eine bequem zugängliche Darstellung der modernen Auffassungen zur Verfügung.

C. Die Vorstellung einer expandierenden Erde — im Gegensatz zur traditionellen Lehrmeinung einer Kontraktion — ist inzwischen auch durch L. EGYED von den geologisch-geophysikalischen Tatsachen aus begründet worden. Insbesondere ist die so überzeugende Deutung der Kontinentalschollen nach J. FISHER, die in meinem Buch erläutert wurde, unabhängig auch von EGYED gegeben worden, der daraus eine

<sup>6</sup> Handbuch der Physik, Bd. XLVII, S. 288. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

*durchschnittliche* jährliche Vergrößerung des Erdradius (seit Erdentstehung vor etwa 4,4 Milliarden Jahren) um 0,6 mm errechnet. EGYEN bezieht sich dabei freilich nicht auf die Diracsche Hypothese, sondern versucht für die von ihm als empirisch nachgewiesen angeschene Tatsache der Erdexpansion eine anderweitige Erklärung (angeblicher Nichtgleichgewichtszustand der Erde, die seit Entstehung langsam in einen Gleichgewichtszustand übergeht), welche nicht befriedigen kann.

D. Erwähnt sei auch der von DICKE (a. a. O.) erbrachte Nachweis, daß die Darwinsche Theorie der Mondentstehung der Diracschen Hypothese nicht nur angepaßt werden kann, sondern sogar erst in dieser Verknüpfung sich imstande erweist, allen Punkten unseres diesbezüglichen empirischen Wissens gerecht zu werden.

Die angekündigte erneute Besprechung geophysikalisch-geologischer Fragen in Beziehung zur Diracschen Hypothese I wird insbesondere folgende Punkte behandeln:

1. Tiefseegräben (und ihre Fortsetzung auf Kontinenten);
2. Gliederung der Erdoberfläche in Kontinentalschollen und Tiefseebecken (nach FISHER);
3. Erscheinungen des Magmen-Aufstiegs; Intrusionen und Vulkanismus (nach BINGE);
4. Inselgirlanden; Gebirgsbildung;
5. Sog. Wachstum der Kontinente;
6. Klimaverhältnisse des Paläozoikums;
7. Erdtemperatur im Präkambrium (nach DICKE).

Da in ein bis zwei Jahrzehnten nach Ansicht der Spezialisten eine unmittelbare Untersuchung der Oberflächenverhältnisse des Mondes möglich werden dürfte, so verdienen unter den Prüfungsmöglichkeiten der Diracschen Hypothese auch diejenigen Beachtung, welche aus einer solchen Untersuchung entstehen werden. Wie in meinem Buche bereits besprochen wurde, legen die „Rillen“ des Mondes die (auch von DICKE angenommene) Deutung nahe, daß sie als Ergebnis einer (sehr geringfügigen) Expansion des Mondes anzusehen sind. Tatsächlich sind sie von einigen Verfassern schon früher in diesem Sinne gedeutet, wobei jedoch radioaktive Erwärmung als Ursache der Expansion vermutet wurde. Zweitens würde die von KRAUSE vertretene Behauptung, daß auf dem Monde auch äolische Formationen vorhanden seien (Winderosion, äolische Ablagerungen), im Falle ihrer Bestätigung bedeuten, daß der Mond früher eine Atmosphäre gehabt haben muß, was ebenfalls als Beweis für einen größeren früheren Wert von  $z$  gelten müßte. Drittens wird in Zukunft endgültig zu entscheiden sein, ob die gut begründete Theorie der Mondkrater als Einsturzkrater meteoritischer Körper zutreffend ist — ihre Bejahung würde unmittelbar die Bingesche Theorie

der irdischen Vulkane stützen, durch welche eine Deutung der Mondkrater als vulkanisch erzeugte Gebilde ausgeschlossen wird. (Die hin und wieder auf dem Monde vorkommenden Gasausbrüche sind nach BINGE dem irdischen Vulkanismus nicht zu vergleichen, sondern beruhen vielleicht darauf, daß die kosmische Strahlung zur langsamen Ansammlung von Gasmassen in den Oberflächenschichten des Mondgesteins führt.)

Die künftig zu erwartende wesentlich verbesserte Erforschung der Marsoberfläche, mit Fernrohren, die sich außerhalb der Erdatmosphäre befinden, wird deren auffällige Verschiedenheiten von der Erdoberfläche sicherer als gegenwärtig zu beurteilen erlauben. Schon jetzt scheinen jedoch folgende Tatsachen gesichert zu sein, welche die aus der Diracschen Hypothese entwickelte Deutung der Morphologie der Erdkruste ergänzend unterstützen: 1. Zweistufigkeit der Marsoberfläche, analog der Unterteilung der Erdoberfläche in Kontinentalschollen und Tiefsee, aber mit geringerem Anteil der tieferen Stufe und mit geringerem Höhenunterschied der beiden Stufen. 2. Zerteilung der höheren Gebiete durch viele Spalten in kleinere Stücke. 3. Fehlen von Vulkanismus und von Gebirgsfaltung. Der letzte Punkt stützt besonders nachdrücklich die These, daß Vulkanismus und Gebirgsbildung auf der Erde Folgeerscheinungen ihrer (im Vergleich zum Mars wesentlich stärkeren) Expansion sind.

## § 6. Theoretische Präzisierung und empirische Stützung der Hypothese II

In den Untersuchungen des Verfassers ist, wie oben schon erwähnt, zuerst in Formel (2) der Wert  $\eta = 1$  zugrunde gelegt worden, so daß nicht der in üblicher Weise aus der Materie-Wellenfunktion gebildete Materietensor, sondern dessen Produkt mit  $\kappa^2$  einem kosmologischen Erhaltungssatz genügt. Dies wurde dann so gedeutet, daß die Weltmasse sich proportional zu  $\kappa^{-2}$  ändert.

Wir haben nun aber in § 2 den Wert  $\eta = -1$  als den richtigen erkannt, welcher dazu führt, daß der in üblicher Weise wellenmechanisch definierte Materietensor dem Erhaltungssatz genügt. Außerdem muß nach PAULI der erwähnten physikalischen Deutung der Feldgleichungen mit  $\eta = 1$  folgender Einwand entgegengehalten werden: *Als Materietensor ist grundsätzlich immer gerade derjenige Tensor zu deuten, für welchen der Erhaltungssatz gilt.* Dies habe ich in meinem Buche bereits anerkannt und die Diskrepanz dieses „Eddington-Paulischen Postulats“ gegenüber der versuchten kosmologischen Theorie, die auf eine Rechtfertigung der Diracschen Hypothese II abzielte, als eine zunächst nicht zu beseitigende Lücke im Aufbau dieser Theorie bezeichnet. Diese Lücke kann jedoch, wie mir scheint, nunmehr geschlossen werden durch folgerichtige Weiterführung der schon früher erläuterten Gedanken.

Für  $\eta = 1$  haben die *Vakuum*-Feldgleichungen der Theorie mit veränderlichem  $\kappa$  die von E. SCHÜCKING gefundene (in meinem Buche S. 217 näher besprochene) Lösung für  $\zeta = 1$

$$\left. \begin{aligned} ds^2 &= \frac{dt^2}{1 - \alpha \frac{t}{r}} - \frac{dr^2}{1 - \alpha \frac{t}{r}} - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2 \Theta \cdot d\varphi^2); \\ \kappa &= \kappa_0 \left(1 - \alpha \frac{t}{r}\right); \quad 0 < \alpha = \text{const} < 1. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Eine für  $\eta = -1$  geltende Lösung kann daraus vermittelst Ersatz von  $\kappa$  durch seine Reziproke erhalten werden. Diese Lösung hat die bemerkenswerte Eigenschaft, eine kugelsymmetrische zeitlich veränderliche Metrik darzustellen, welche für  $t = \text{const} > 0$  ein zusammenhängender dreidimensionaler Raum ist — bestehend aus zwei für  $r \rightarrow \infty$  quasi-euklidischen Teilgebieten, die an der Kugelfläche  $r = \alpha t$  zusammenhängen — für  $t = \text{const} < 0$  hingegen aus zwei *getrennten* dreidimensionalen Räumen besteht. Ein ähnliches Vorkommnis ist in der Einsteinschen Theorie, mit konstantem  $\kappa$ , nicht möglich, zum mindesten nicht mit *kugelsymmetrischem* Vakuum-Feld; denn ein solches muß nach BIRKHOFF bekanntlich stets *statisch* sein.

Für die Theorie mit veränderlichem  $\kappa$  hingegen dürften mannigfache Lösungen existieren, in denen ein für spätere Zeit einheitlicher Raum früher aus getrennten Teilen bestand; und zwar nicht nur Vakuum-Lösungen, sondern auch solche mit Materie.

Es ist also auch bei Anerkennung des Eddington-Paulischen Postulats die Möglichkeit kosmologischer Modelle gegeben, von welchen folgendes zu sagen ist: Ein innerhalb eines bestimmten Teilraums  $t = \text{const}$  sitzender Beobachter stellt zwar in diesem Teilraum, solange dieser selbständig bleibt, eine zeitlich konstante Masse fest; jedoch kann dieser Teilraum sich zu späterer Zeit mit einem anderen vereinigen, wonach der entstehende Gesamtraum eine Masse hat, die aus denen der beiden Teilräume addiert ist. Trotz Massenerhaltung innerhalb jedes Teilraumes tritt also eine Vergrößerung der dem Beobachter insgesamt zugänglichen Massen im Laufe der Zeit ein.

Danach besteht kein grundsätzliches Hindernis für eine Theorie, welche die Diracsche Hypothese II aufrechterhält in solcher Weise, daß der Kosmos vorgestellt wird als ein durch ständige Einmündung immer neuer kleinerer Teilräume sich erweiternder Gesamtraum, dessen Gesamtmasse durch den Anschluß dieser Teilräume um deren Massen vergrößert wird. Versucht man, in einer grob statistischen oder „phänomologischen“ Weise diesen Kosmos zu beschreiben, ohne auf die Feinheiten der sich ihm fortlaufend anschließenden Nebenräume einzugehen, so wird man zurückkommen müssen auf ein Variationsproblem der allgemeinen Gestalt (2), und zwar für *diese* Betrachtung *ohne* die Fest-

legung  $\eta = -1$ , für die es jetzt keine Argumente gibt. Man wird die jetzt gemeinte Situation in der Tat so behandeln müssen, wie es in meinem früheren, im ersten Absatz dieses Paragraphen angedeuteten Vorgehen geschehen ist, mit  $\eta = 1$  als einer halb empirisch begründeten Wahl. In diesem Sinne scheint mir die innere Folgerichtigkeit der versuchten Theorie nunmehr lückenlos gegeben zu sein. — Die viel erörterten Theorien eines *stationären Kosmos* hingegen können wohl kaum in einer von inneren Widersprüchen freien Weise durchgeführt werden.

Eine empirische Stütze dieser Grundvorstellung scheint mir jetzt in verstärktem Maße gegeben durch die Untersuchungen AMBARZUMIANs über neu entstandene Sterne und Sternsysteme, die inzwischen zu neuen endrucksvollen Ergebnissen geführt haben<sup>7</sup>. Während die meisten mit dem Problem der Sternentstehung beschäftigten Verfasser an Kondensationsvorgänge in den Dunkelwolken denken, schließt AMBARZUMIAN auf *explosive* Entstehung aus „Proto-Sternen“, welche (vorläufig ohne näheren Erklärungsversuch) als nichtleuchtende Materiemassen von hoher Dichte vorgestellt werden<sup>8</sup>. Eine befriedigende nähere Ausführung dieser Vorstellung wird kaum umhin können, die Materie eines Protosternes oder eines prästellaren Systems als noch in einem getrennt liegenden Teilraum befindlich vorzustellen, um die Einleitung der explosiven Sternentstehung bzw. Sternsystem-Entstehung gleichzusetzen mit dem Vollzug der Vereinigung dieses Teilraumes mit unserem Kosmos. Dabei ergibt sich eine Annäherung der hier vertretenen Vorstellungen an den grundsätzlichen Standpunkt AMBARZUMIANs in dem Sinne, daß von einer eigentlichen Materie-Erzeugung *nicht* mehr die Rede ist, vielmehr auch der erst später in unseren Kosmos eintretenden Materie eine Präexistenz als „Protomaterie“ zugeschrieben wird.

Nochmals zu den empirischen Verhältnissen zurückkehrend, erwähnen wir schließlich: Obwohl bekanntlich größte Anstrengungen darauf verwendet worden sind, die kosmische Strahlung zu deuten auf Grund der Vorstellung, daß ihre Primärteilchen in den Dunkelwolken oder durch magnetisierte Sterne beschleunigt worden seien, scheint sich jetzt wieder die Vorstellung durchzusetzen (POWELL), daß explosive Vorgänge, wie z.B. Supernova-Ausbrüche, für die Entstehung der kosmischen Strahlung in erster Linie verantwortlich sind. Dies harmonisiert mit der grundsätzlichen Bedeutung, welche gewissen Typen explosiver Vorgänge im Obigen zugeschrieben worden ist.

Die hier vorgetragenen Überlegungen sind wesentlich gefördert worden durch viele Diskussionen mit meinen Mitarbeitern H. J. BINGE, J. EHLERS, E. SCHÜCKING.

<sup>7</sup> AMBARZUMIAN, V. A.: Solvay-Congress 1958, S. 241.

<sup>8</sup> „The facts connected with interstellar gas and associations are speaking in favour of common formation of stars and gas from protostars rather than of formation of stars from gas.“ (A. a. O. S. 270).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Zum Anfangswertproblem zerfallender Zustände

Von

JOACHIM PETZOLD

(Eingegangen am 27. Juli 1959)

The probability of decay of a quantum mechanical system is completely determined by the energy spectrum of the initial state. An exponential law of decay is obtained only if the spectrum has a long tail. Since the initial state is spatially localized, the decay energy and decay constant are fixed by the poles of the  $S$ -function.

### 1. Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten wurde versucht, den Begriff des zerfallenden Zustandes genauer zu erfassen<sup>1</sup>. Dabei wurde dieser vor allem durch die Tatsache charakterisiert, daß der Zerfall sehr gut durch ein Exponentialgesetz beschrieben werden kann. Doch ergibt das keine Aussage über die spezielle Art der Wechselwirkung, denn das zeitliche Verhalten eines Systems wird allein durch die Gesamtenergie, d.h. den Gesamt-Hamilton-Operator  $H$  bestimmt, wie weiter unten ausgeführt werden wird. So gibt es auch freie Wellenpakete, die zeitlich exponentiell abklingen. Man kann diese aber nicht gut als Compound-Systeme bezeichnen.

Wenn es auch eine gewisse Einschränkung für den Anfangszustand  $\Phi$  zur Zeit  $t=0$  bedeutet, daß der Zerfall eines Systems nach einem Exponentialgesetz erfolgt, so beschreibt dieser Zeitverlauf jedoch nach obiger Bemerkung nicht vollständig ein zerfallendes System. Man muß noch berücksichtigen, daß die Zerfallsprodukte zur Zeit  $t=0$  eng beieinander sind. Hier geht jetzt die spezielle Art der Wechselwirkung ein, die nämlich den Zustand  $\Phi$  stark lokalisieren muß. Diese Forderung liefert die Bedingung [vgl. § 3], daß die Zerfallsenergie  $E$  und Zerfallskonstante  $\lambda$  nicht beliebig sein dürfen, sondern wie in der Theorie des  $\alpha$ -Zerfalls von G. GAMOW<sup>2</sup> durch die Pole der  $S$ -Funktion bestimmt sind.

Das zerfallende System werde durch einen Hamilton-Operator  $H$  mit einem kontinuierlichen Spektrum beschrieben. Von einem diskreten Spektrum kann abgesehen werden. Die uneigentlichen Eigenvektoren  $\varphi_{k,\sigma}$  für die

$$H \varphi_{k,\sigma} = k^2 \varphi_{k,\sigma} \quad 0 \leq k < \infty \quad (1)$$

<sup>1</sup> Ein ausführliches Literaturverzeichnis findet man z.B. bei HÖHLER, G.: Z. Physik **152**, 546 (1958).

<sup>2</sup> GAMOW, G., u. C. L. CRITCHFIELD: Theory of Atomic Nucleus and Nuclear Energy-Sources. Oxford 1950.

gilt, bilden ein vollständiges Orthogonalsystem, wobei  $\sigma$  den Entartungsgrad der Energie beschreibt. Die Normierung sei folgendermaßen gewählt:  $(\varphi_{k',\sigma'}, \varphi_{k,\sigma}) = \delta(k' - k) \delta_{\sigma\sigma'}$ . Das Compound-System soll durch den (normierten) Anfangszustand  $\Phi$  zur Zeit  $t=0$  charakterisiert werden, wobei auf seine Entstehungsweise nicht eingegangen werden soll.

Die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit  $t$  noch im alten Zustand  $\Phi$  vorzufinden, also, daß es noch nicht zerfallen ist, ist gegeben durch  $w(t) = |u(t)|^2$  mit

$$u(t) = (\Phi, e^{-iHt} \Phi). \quad (2)$$

Entwickelt man den Anfangszustand

$$\Phi = \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} \alpha_{\sigma}(k) \varphi_{k,\sigma} dk \quad \text{mit} \quad (\Phi, \Phi) = \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} |\alpha_{\sigma}(k)|^2 dk = 1 \quad (3)$$

und setzt das in den obigen Ausdruck ein, so erhält man

$$u(t) = \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} |\alpha_{\sigma}(k)|^2 e^{-i k^2 t} dk. \quad (4)$$

Wie man sieht, hängt  $w(t)$  nur von der Energieverteilung  $\alpha_{\sigma}(k)$  des Anfangszustandes  $\Phi$  ab. Das bedeutet, daß man für zwei verschiedene Systeme mit verschiedenen Wechselwirkungen in jedem System immer je einen geeigneten Zustand so finden kann, daß  $w(t)$  für beide Systeme das gleiche zeitliche Verhalten besitzt. Man muß nur in (3) für die verschiedenen Systeme (bis auf einen Phasenfaktor  $e^{i n_{\sigma}(k)}$ ) dieselben  $\alpha_{\sigma}(k)$  wählen. Das ist eine Aussage, die unabhängig von jedem Wechselwirkungspotential ist. Da es Energieverteilungen gibt, die exponentiell abklingen, gibt es also auch freie Wellenpakete, die das tun.

Da die Betrachtungen für ein fest gewähltes  $\sigma$  durchgeführt werden können, wird dieser Index im folgenden fortgelassen.

## 2. Das Exponentialgesetz

Die Streuung der Zerfallsenergie ist auf Grund des experimentellen Befundes ziemlich klein, wenn man von einigen Ausnahmen wie z.B. den angeregten  $\text{Be}^8$ -Kern absieht. Daher dürfen zur Beschreibung eines zerfallenden Systems die  $\alpha(k)$  nicht ganz willkürlich, sondern nur in der Umgebung von  $k_0 = \sqrt{E}$  wesentlich von Null verschieden gewählt werden.

Für eine Energieverteilung  $\frac{1}{2k} |\alpha(k)|^2$  mit

$$\alpha(k) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2k}{k_2^2 - k_1^2}} & \text{für } k_1 < k < k_2 \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

die also konstant ist, wird

$$u(t) = i \frac{e^{-i k_2^2 t} - e^{-i k_1^2 t}}{(k_2^2 - k_1^2) t}.$$

Für eine Gauß-Verteilung  $\alpha(k) = c k \exp \left\{ -\frac{K}{2} \left( \frac{k - k_0}{k_0} \right)^2 \right\}$ , wobei  $c$  der Normierungsfaktor ist, wird

$$\begin{aligned} u(t) &= \frac{c^2 k_0^3}{2} e^{-K^2} \left\{ \frac{K^2}{(K^2 + i k_0^2 t)^2} + \frac{1}{K^2 + i k_0^2 t} \left( 1 + \frac{2 K^4}{K^2 + i k_0^2 t} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^\infty \exp \left\{ -z^2 + \frac{2 z K^2}{\sqrt{K^2 + i k_0^2 t}} \right\} dz \right\} \\ &= \frac{c^2 k_0^3}{2} \left\{ \frac{K^2 e^{-K^2}}{(K^2 + i k_0^2 t)^2} + \frac{1}{\sqrt{K^2 + i k_0^2 t}} \left( 1 + \frac{2 K^4}{K^2 + i k_0^2 t} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( \frac{1}{2} \sqrt{\pi} + \int_0^{K^2 / \sqrt{K^2 + i k_0^2 t}} e^{-y^2} dy \right) \exp \left\{ -i \frac{k_0^2 K^4 t}{K^4 + k_0^4 t^2} - \frac{k_0^4 K^2 t}{K^4 + k_0^4 t^2} \right\} \right\}. \end{aligned}$$

(Man verifiziert letzte Gleichheit leicht, wenn man beachtet, daß  $f(x) = \int_0^\infty e^{-z^2 + 2zx} dz$  der Differentialgleichung  $f'(x) = 2x f(x) + 1$  mit  $f(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$  genügt.) Beide Energieverteilungen liefern kein exponentielles Zerfallsgesetz, unabhängig davon, ob sie schmal oder breit gewählt werden, auch dann nicht, wenn deren Form etwas abgeändert wird, denn  $u(t)$  hängt stetig von  $\Phi$  ab.

Anscheinend kommt es darauf an, daß die Energieverteilung für große Energien schwächer als exponentiell abklingt, also  $\Phi$  einen langen Energieschwanz besitzt. Daher betrachten wir eine Verteilung, wie sie nach BREIT und WIGNER an Resonanzstellen von Wirkungsquerschnitten auftritt:

$$\alpha(k) = \sqrt{\frac{4\varrho_1}{\pi}} \frac{k}{k^2 + \varrho^2} \quad (5)$$

mit  $\varrho = \varrho_1 + i\varrho_2$ . Da es nach (4) nur auf  $|\alpha|^2$  ankommt, kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit  $\varrho_1 > 0$  und  $\varrho_2 > 0$  gewählt werden. Die wahrscheinlichste Energie, also das Maximum der durch (5) gegebenen Energieverteilung  $\frac{1}{2k} |\alpha(k)|^2$  ist  $E = \varrho_2^2 - \varrho_1^2$  und die Halbwertsbreite ist  $\lambda = 4\varrho_1 \varrho_2$ . Dabei wurde  $\varrho_1 \ll \varrho_2$  angenommen, was dem bereits erwähnten experimentellen Befund entspricht, daß die Energieunschärfe klein gegen  $E$  ist.

Setzt man die Verteilung (5) in (4) ein, so erhält man, wie im Anhang gezeigt ist

$$u(t) = \left( 1 - i \frac{\lambda}{4E} \right) e^{-\frac{\lambda}{2} t - iEt} + J(t) \quad (6)$$

mit\*

$$J(t) = \frac{2\varrho_1 V^i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^2 e^{-y^2 t}}{(y^2 + i\varrho^2)(y^2 + i\bar{\varrho}^2)} dy, \quad (7)$$

wobei  $J(t)$  auf zweierlei Weisen abgeschätzt werden kann

$$|J(t)| < \frac{4}{3\pi} \frac{\lambda}{E} \quad \text{und} \quad |J(t)| < \frac{\lambda}{E} \frac{1}{Et} = \left(\frac{\lambda}{E}\right)^2 \frac{1}{\lambda t}. \quad (8)$$

Die Energieverteilung (5) liefert also ein exponentielles Zerfallsgesetz, wobei sich die Halbwertsbreite  $\lambda$  der Energieverteilung als identisch mit der Zerfallskonstanten erweist. Die Abweichungen sind von der Größenordnung der relativen Unschärfe von  $\lambda$  (es ist nämlich nach M. LÉVY<sup>3</sup>  $\frac{\lambda}{E} \approx \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ). Sie sind so klein, daß sie experimentell nicht festgestellt werden können<sup>4</sup>.

Man kann ohnehin nie ein strenges Exponentialgesetz für den Zerfall eines Zustandes erwarten, denn es gibt keinen Zustand  $\Phi$ , so daß die Abweichungen verschwinden. Das ist leicht zu sehen, denn wenn man  $w(t) = |u(t)|^2$  nach (2) für kleine Zeiten entwickelt, erhält man  $w(t) = 1 - \{(\Phi, H^2\Phi) - (\Phi, H\Phi)^2\} t^2$ . Es tritt kein in  $t$  lineares Glied auf wie bei einem reinen Exponentialgesetz. In unserem Beispiel drückt sich das darin aus, daß  $J(t)$  an der Stelle  $t=0$  nicht in eine Potenzreihe entwickelt werden kann, wie die Darstellung (7) zeigt.

Aus (6) sieht man explizit, daß die Kleinheit der Abweichungen vom Exponentialgesetz niemals allein als Kriterium für das Vorliegen eines Compound-Systems dienen kann. Denn unter Umständen kann zwar die Zerfallskonstante  $\lambda$  bei einem System als sehr klein festgestellt werden, d.h. daß  $J(t)$  und die Abweichung des Faktors vor dem Exponentialglied von eins in (6) klein werden. Trotzdem kann das System ein freies Wellenpaket sein, da die Überlegungen unabhängig von der Form der Wechselwirkung sind, also auch dann gelten, wenn keine Wechselwirkungspotentiale vorhanden sind.

In den bisherigen Rechnungen traten auch keine ausgezeichneten Werte von  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  auf;  $\varrho$  konnte beliebig gewählt werden, während zerfallende Systeme ganz bestimmte Zerfallsenergien und Lebensdauern besitzen.

\*  $\bar{\varrho}$  bezeichnet den konjugiert komplexen Wert von  $\varrho$ .

<sup>3</sup> LÉVY, M.: Nuovo Cim. (X) **13**, 115 (1959).

<sup>4</sup> PETZOLD, J.: Z. Physik **155**, 422 (1959). Dort wurde das an einem speziellen Modell unter Benutzung einer etwas anderen Definition der Zerfallswahrscheinlichkeit gezeigt. Die hier benutzte Definition liefert einen noch wesentlich größeren Zeitbereich, in dem das Exponentialgesetz innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gilt.

In einer Reihe von früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde  $u(t)$  nach (2) mit Hilfe der Laplace-Transformationen diskutiert:

$$u(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathfrak{C}} \left( \Phi, \frac{1}{s-H} \Phi \right) e^{-ist} ds.$$

Dabei umläuft der Integrationsweg  $\mathfrak{C}$  in der komplexen  $s$ -Ebene im positiven Sinne das Spektrum von  $H$ . Die Resolvente  $\left( \Phi, \frac{1}{s-H} \Phi \right)$  ist im allgemeinen eine mehrdeutige Funktion von  $s$ , die im zweiten Blatt Pole besitzt. Diese geben Anlaß zu zeitlich exponentiell abklingenden Gliedern. Die Pole sind nun aber von der Darstellung, d.h. von der speziellen Wahl von  $\Phi$  abhängig<sup>5</sup>. Mit  $\Phi$  nach (3) und (5) wird

$$\left( \Phi, \frac{1}{s-H} \Phi \right) = \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{\varrho}{(\varrho^2 - \bar{\varrho}^2)(s + \varrho^2)} + \frac{\bar{\varrho}}{(\bar{\varrho}^2 - \varrho^2)(s + \bar{\varrho}^2)} - i \frac{\sqrt{s}}{(s + \varrho^2)(s + \bar{\varrho}^2)} \right\}.$$

Da diese Resolvente an den willkürlich vorgebbaren Stellen  $\sqrt{s} = -i\varrho$  und  $\sqrt{s} = -i\bar{\varrho}$  Pole besitzt, kann das Auftreten eines Poles im zweiten Resolventenblatt allein noch kein zerfallendes System charakterisieren, auch wenn er dicht unterhalb der positiv-reellen  $s$ -Achse liegt. Man muß daher Kriterien angeben, die die physikalisch bedeutsamen Pole heraussondern.

### 3. Die Lokalisierung des Anfangszustandes

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß man neben dem exponentiellen Zerfallsgesetz nach einem weiteren Kriterium suchen muß, das ein Compound-System charakterisiert. Dazu soll die Tatsache ausgenutzt werden, daß für ein zerfallendes System der Anfangszustand  $\Phi$  stark lokalisiert ist. Es muß also der Anfangszustand  $\Phi$ , der in der Energiedarstellung durch  $\alpha(k)$  nach (5) beschrieben wird, in die Ortsdarstellung transformiert und dann  $\varrho$  so bestimmt werden, daß  $\Phi$  möglichst lokalisiert ist. Bei der Transformation in die Ortsdarstellung geht nun die spezielle Art der Wechselwirkung ein.

Im einfachsten Fall beschreiben wir unser System als ein Teilchen in einem äußeren radialsymmetrischen Potential endlicher Reichweite und betrachten einen festen Drehimpuls  $l$ . Die Eigenfunktionen des Eigenwertproblems (1) in der Ortsdarstellung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - V(r) \right\} \varphi_k(r) = k^2 \varphi_k(r) \quad \left( \frac{\hbar^2}{2m} = 1 \right) \quad (9)$$

können<sup>6</sup>

$$\varphi_k(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{f(k)f(-k)}} \{ f(-k) f(k, r) - f(k) f(-k, r) \} \quad (10)$$

geschrieben werden, wobei  $f(k, r)$  diejenige Lösung der Differentialgleichung (9) ist, die sich für große  $r$  wie  $\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-i(kr - \frac{\pi}{2}(l+1))}$  verhält ( $k > 0$ ), und  $f(k) = \lim_{r \rightarrow 0} r^l f(k, r)$  ist.

<sup>5</sup> ROLLNIK, H.: Zur Theorie der Resolventen eines quantenmechanischen Systems. Blandruck, Inst. für theor. Physik der Freien Universität Berlin 1958.

<sup>6</sup> MASSEY, H. S. W.: Theory of Atomic Collisions. Handbuch der Physik. Bd. XXXVI. Berlin 1956.

Der Anfangszustand  $\Phi$  lautet in der Ortsdarstellung

$$\Phi(r) = \int_0^{\infty} \alpha(k) \varphi_k(r) dk. \quad (11)$$

Mit (5) und (10) wird daraus, unter Beachtung, daß formal  $\alpha(k) \varphi_k(r) = \alpha(-k) \varphi_{-k}(r)$  gilt, für  $r \neq 0$ :

$$\Phi(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{4\varrho_1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k}{k^2 - \varrho^2} \left| \frac{f(-k)}{f(k)} f(k, r) \right| dk \right]. \quad (12)$$

Um das asymptotische Verhalten von  $\Phi(r)$  zu diskutieren, betrachten wir ein  $r > P$ , wobei  $P$  ein fest gewählter Abstand sei, der groß gegen die Reichweite der Kräfte ist, so daß wir die asymptotische Entwicklung für  $f(k, r)$  in (12) einsetzen können. Wenn man nun zur Auswertung dieser Gleichung den Integrationsweg in die untere komplexe  $k$ -Halbebene verschiebt, muß man die Singularitäten des Integranden beachten. An den Stellen, wo  $f(-k) = 0$  ist, besitzt er Verzweigungspunkte und an der Stelle  $k = -i\varrho$  einen Pol. Da  $f(k) = 0$  nur Lösungen in der oberen  $k$ -Halbebene besitzt, treten in der unteren Halbebene keine weiteren Singularitäten auf. Wenn  $-\varrho_1$  größer als der Imaginärteil der ersten Lösung  $k_1$  von  $f(-k) = 0$  ist, hat man noch keine Verzweigungsschnitte zu berücksichtigen, falls man den Integrationsweg auf die zur reellen Achse parallele Gerade  $It k = \text{const}$  mit  $It k_1 < It k < -\varrho_1$  verschiebt. Man erhält dann

$$\left. \begin{aligned} \Phi(r) &= -\frac{\pi i}{2} \sqrt{\frac{4\varrho_1}{\pi}} \sqrt{\frac{f(i\varrho)}{f(-i\varrho)}} f(-i\varrho, r) + R(r) \\ &\approx \sqrt{2\varrho_1} e^{i\frac{\pi}{2}l} \sqrt{\frac{f(i\varrho)}{f(-i\varrho)}} e^{-\varrho_1 r - i\varrho_2 r} + R(r). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Das Restintegral  $R(r)$  verschwindet für große  $r$  stärker als  $e^{-\varrho_1 r}$ ,  $\Phi(r)$  verschwindet also wie  $e^{-\varrho_1 r}$ .

Mit (13) kann man nun leicht zeigen, daß  $\Phi(r)$  im allgemeinen [nämlich für  $f(i\varrho) \neq 0$ ] kein lokalisiertes Gebilde beschreibt: Wenn nämlich  $\varrho_1$  sehr klein ist, unterscheidet sich  $f(i\varrho)/f(-i\varrho)$  sehr wenig von  $f(-\varrho_2)/f(\varrho_2)$ , das ein reiner Phasenfaktor ist. Denn für reelle  $k$ -Werte ist in der Streufunktion

$$S(k) = \frac{f(k)}{f(-k)} e^{i\pi l} = e^{2i\eta(k)} \quad (14)$$

$\eta(k)$  eine reelle Funktion. Dann wird die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen außerhalb des Potentials zu finden, praktisch (exakt im limes

$\varrho_1 \rightarrow 0$ ) eins:

$$\int_P^{\infty} |\Phi(r)|^2 dr \approx \int_P^{\infty} \left| \frac{1}{2\varrho_1} e^{i\frac{\pi}{2}t} \right|^2 \left| \frac{f(i\varrho)}{f(-i\varrho)} e^{-\varrho r^2} \right|^2 dr = \left| \sqrt{\frac{f(i\varrho)}{f(-i\varrho)}} \right|^2 e^{-2\varrho_1 P} \rightarrow 1.$$

Im allgemeinen beschreibt also  $\Phi(r)$  ein freies Wellenpaket außerhalb des Potentials.

Wegen der Kleinheit der Zerfallskonstanten  $\lambda$  ist aber  $\varrho_1$  experimentell tatsächlich klein. Daher ist  $\Phi(r)$  nur dann lokalisiert, wenn man  $\varrho$  so wählt, daß

$$f(i\varrho) = 0 \quad (15)$$

ist. Nach (13) verschwindet dann  $\Phi(r)$  stärker als  $e^{-\varrho_1 r}$ . Die Bedingung (15) ist gleichbedeutend damit, daß man von der  $S(k)$ -Funktion (14) die Pole aufsucht durch die Gleichung  $f(-k_n) = 0$ . Die Lösungen liegen in der unteren  $k$ -Halbebene und mit  $k_n$  ist auch  $-\bar{k}_n$  eine Lösung. Daher besitzt (15) Lösungen  $\varrho = \varrho_1 + i\varrho_2$  mit  $\varrho_1 > 0$  und  $\varrho_2 > 0$ . Aus der Bedeutung von  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  folgt die bekannte physikalische Interpretation von  $k_n$ :  $k_n^2 = -\varrho^2 = \varrho_2^2 - \varrho_1^2 - 2i\varrho_1\varrho_2 = E - i\frac{\lambda}{2}$ . Der  $Re\ k_n^2$  ist die wahrscheinlichste Zerfallsenergie und  $-2\ Im\ k_n^2$  ist die Zerfallskonstante.

Für freie Teilchen ist  $f(k) \equiv 1$ . Für sie besitzt (15) keine Lösungen. Man kann freie Teilchen nicht besser als bis auf einen Radius von etwa  $\frac{1}{2\varrho_1} \approx \frac{2}{\lambda} E$  lokalisieren. Man kann also von einem zerfallenden System erst dann sprechen, wenn der Anfangszustand auf ein kleineres Gebiet als eines vom Radius  $\frac{1}{\lambda} \sqrt{E}$  beschränkt ist.

## Anhang

Es sollen hier die Formeln (6) bis (8) hergeleitet werden. Wenn man die Energieverteilung (5) in den Ausdruck (4) für  $u(t)$  einsetzt, erhält man zunächst

$$u(t) = \frac{2\varrho_1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k^2 e^{-i k^2 t}}{(k^2 + \varrho^2)(\bar{k}^2 + \bar{\varrho}^2)} dk.$$

Den Integrationsweg in der komplexen  $k$ -Ebene verschieben wir von der reellen Achse auf die Winkelhalbierende des 2. und 4. Quadranten, d.h.  $k = i\sqrt{i}y$ . Dabei erhält man unter Beachtung der Pole des Integranden an den Stellen  $k = \pm i\varrho$  (es ist  $\varrho_2 > \varrho_1$  vorausgesetzt worden)

$$u(t) = \left(1 - i \frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right) e^{i\varrho^2 t} + J(t) \quad (A.1)$$

mit

$$J(t) = \frac{2\varrho_1 \sqrt{i}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^2 e^{-y^2 t}}{(y^2 + i\varrho^2)(y^2 + i\bar{\varrho}^2)} dy. \quad (A.2)$$

Die Abschätzung des Integrals  $J(t)$  liefert zunächst:

$$|J| \leq \frac{2\varrho_1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^2 dy}{|y^2 - i\varrho_2^2| |y^2 - i\bar{\varrho}_2^2|} \\ = \frac{4\varrho_1}{\pi |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^2 dz}{\sqrt{(z^2 - p)^2 + 1} \sqrt{(z^2 + p)^2 + 1}}.$$

Dabei wurde  $y^2 = z^2 (\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$  und  $2\varrho_1\varrho_2 = p(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$  gesetzt. Es ist weiterhin die Funktion  $z^2[(z^2 - p)^2 + 1]^{-\frac{1}{2}} \leq [1 + p^2]^{\frac{1}{2}}$ , denn sie nimmt ihren größten Wert an der Stelle  $z^2 = p + \frac{1}{p}$  an. Damit wird

$$|J| < \frac{4\varrho_1}{\pi |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|} \left\{ \int_0^1 z^2 dz + \sqrt{1 + p^2} \int_1^{\infty} \frac{dz}{z^2} \right\} \\ \text{oder} \\ |J(t)| < \frac{8\varrho_1}{\pi |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{\varrho_1^2}{\varrho_2^2 - \varrho_1^2} \right\}. \quad (\text{A.3})$$

Eine andere Abschätzung erhält man aus

$$J(t) = -\frac{\varrho_1}{\pi t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial e^{-y^2 t}}{\partial y} \frac{y}{(y^2 + i\varrho_2^2)(y^2 + i\bar{\varrho}_2^2)} dy \\ = -\frac{2\varrho_1}{\pi t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2 t} \left\{ \frac{1}{(y^2 + i\varrho_2^2)(y^2 + i\bar{\varrho}_2^2)} + 2 \frac{y^4 + |\varrho|^4}{(y^2 + i\varrho_2^2)^2 (y^2 + i\bar{\varrho}_2^2)^2} \right\} dy$$

nämlich

$$|J(t)| \leq \frac{4\varrho_1}{\pi t |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|^3} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{(z^2 - p)^2 + 1} \sqrt{(z^2 + p)^2 + 1}} \right. \\ \left. + \int_0^{\infty} \frac{z^4 dz}{[(z^2 - p)^2 + 1][(z^2 + p)^2 + 1]} \right. \\ \left. + \left( \frac{\varrho_2^2 + \varrho_1^2}{\varrho_2^2 - \varrho_1^2} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{dz}{[(z^2 - p)^2 + 1][(z^2 + p)^2 + 1]} \right\} \\ \leq \frac{4\varrho_1}{\pi t |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|^3} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^1 dz + \frac{1}{2} \int_1^{\infty} \frac{dz}{z^2} + \int_0^1 z^4 dz + (1 + p^2) \int_1^{\infty} \frac{dz}{z^4} \right. \\ \left. + \left( \frac{\varrho_2^2 + \varrho_1^2}{\varrho_2^2 - \varrho_1^2} \right)^2 \left[ \int_0^1 dz + \int_1^{\infty} \frac{dz}{z^4} \right] \right\}$$

oder

$$|J(t)| < \frac{4\varrho_1}{\pi t |\varrho_2^2 - \varrho_1^2|^3} \left\{ \frac{43}{5} + 20 \frac{\varrho_1^2 \varrho_2^2}{(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)^2} \right\}. \quad (\text{A.4})$$

Setzt man unter der Voraussetzung  $\varrho_1 \ll \varrho_2$  in (A.1) bis (A.4)  $4\varrho_1\varrho_2 = \lambda$  und  $\varrho_2^2 = E$ , so erhält man die gewünschten Ausdrücke (6) bis (8).

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

## Die Trägervermehrung einer Lawine mit Eigenraumladung

Von

KARL RICHTER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

From oscillograms of avalanches of high amplification (ether,  $p = 370$  Torr,  $d = 0,3$  cm,  $E/p = 77$ ) one can deduce that the number of carriers ( $n$ ) increases less than  $e^{\alpha x}$ , if  $n$  overpasses  $10^6$ . It is the space charge field of the positive ions which reduces the ionisation effect of electrons.

Das Anwachsen der Trägerzahl in einer Elektronenlawine im homogenen elektrischen Feld wird durch das Gesetz  $n = e^{\alpha x}$  beschrieben. Dieses Gesetz wird so lange gelten wie das Raumladungsfeld der Träger klein gegen das angelegte Feld ist. Bei höheren Verstärkungen sollte dieses Raumladungsfeld die eigene Trägervermehrung beeinflussen. Um diese Wirkung zu ermitteln, wurden in unserem Institut Untersuchungen an Lawinen hoher Verstärkung vorgenommen, wie sie in Dämpfen erzeugt werden können. Der Raumladungseinfluß zeigte sich hierbei in folgender Weise:

a) Die Häufigkeitsverteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen ergibt in Methylal ( $p = 139$  Torr,  $d = 0,5$  cm) bei Trägerzahlen zwischen  $10^6$  und  $10^8$  eine Abweichung von der Normalverteilung. Dies wurde so gedeutet, daß infolge einer Raumladungsbremung diese großen Lawinen schwächer zunehmen als es dem  $e^{\alpha x}$  Gesetz ( $\alpha$  berechnet aus dem angelegten Feld) entspricht, so daß diese Lawinen in der Häufigkeitsverteilung infolge ihrer verringerten Trägerzahl zu den kleineren Lawinen gezählt werden<sup>1</sup>.

b) Einen weiteren Hinweis auf die Raumladungsbremung findet man bei der Messung der Anstiegszeitkonstanten  $1/\alpha v_-$  der Elektronenkomponente einer Elektronenlawine. Bei hinreichend großen Trägerzahlen  $n \cong 10^8$  wird diese größer als die berechnete, da das effektive  $\alpha$  kleiner als das aus dem angelegten Feld berechnete  $\alpha$  ist<sup>2</sup>.

Die gleiche Wirkung der Raumladung zeigt sich an Oszillogrammen großer Lawinen. Durch geeignete Wahl des Außenwiderstandes ( $R$ )

<sup>1</sup> SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik **152**, 49 (1958).

<sup>2</sup> FROMMHOLD, L.: Z. Physik **156**, 144 (1959).

kann man normalerweise das Oszillogramm einer Lawine auf Rechteckform abgleichen. In diesem Fall ist das Verhältnis der Ionenkomponente  $U_+$  zur Elektronenkomponente  $U_-$ :  $U_+/U_- = RCv_+\alpha = 1$ . ( $C$  = Kapazität der Entladungsstrecke + Eingangskapazität,  $v_+$  = Ionengeschwindigkeit,  $\alpha$  = Elektronenstoßionisierungskoeffizient.) Werden nun die um den Mittelwert  $\bar{n} = e^{\alpha d}$  schwankenden Lawinen auf Rechteckform abgeglichen, so weichen die Lawinen mit  $n > 10^6$  von dieser Form ab und lassen an den Spitzen im Oszillogramm erkennen, vgl. Fig. 1, daß die Elektronenkomponente größer als die Ionenkomponente ist, also

$U_+/U_- < 1$ . Diese für große Lawinen charakteristische Erscheinung läßt sich dahin deuten, daß wegen  $U_+/U_- = \text{const} \cdot \alpha$  das effektive  $\alpha$  kleiner als das aus dem angelegten Feld berechnete  $\alpha$  ist.

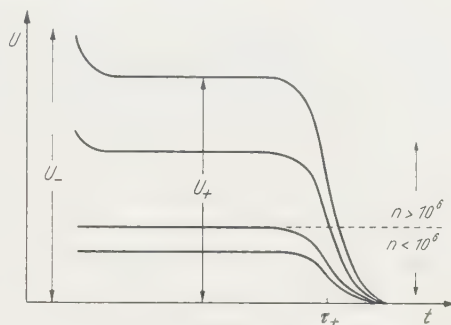


Fig. 1. Schematische Darstellung von Oszillogrammen abgeglichener Lawinen mit verschiedener Trägerzahl  $n$ . (Der Anstieg der Elektronenkomponente wurde nicht mitgezeichnet.) Das Auftreten der Spitzen weist darauf hin, daß das Trägervermehrungsgesetz für  $n > 10^6$  verändert wird

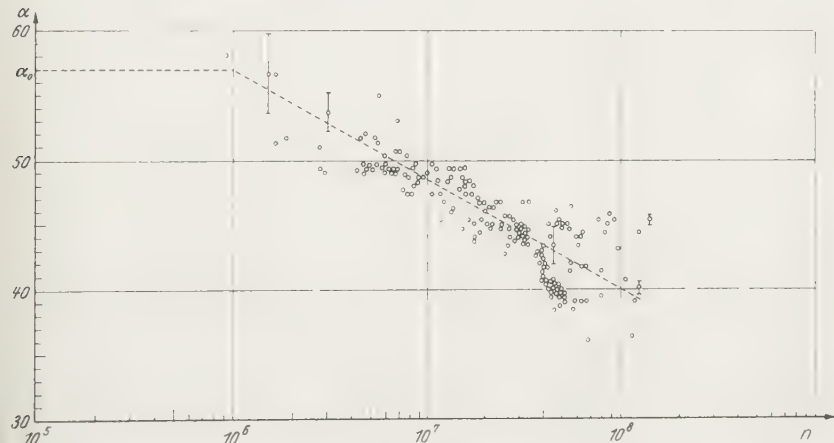


Fig. 2. Verlauf des effektiven  $\alpha$  als Funktion der Trägerzahl  $n$  gemessen in Äther (Versuchsbedingungen s. Text)

Diese Messungen wurden an Lawinen in Äther ( $p = 370$  Torr,  $d = 0,3$  cm) durchgeführt. Die Ausmessung des Verhältnisses  $U_+/U_- = \text{const} \cdot \alpha$  bei den verschiedenen um einen gegebenen Mittelwert streuenden Lawinen ergab, daß dieses Verhältnis eine Funktion von  $n$  ist, und zwar mit zunehmendem  $n$  abnimmt. Fig. 2 zeigt das Beispiel einer

solchen Messung bei  $E/p = 77,0 \text{ Volt/Torr} \cdot \text{cm}$ ,  $pd = 110 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$  [ $\alpha d = 17,1$ ,  $\bar{n} = e^{\alpha d} = 2,6 \cdot 10^7$ ] und läßt erkennen, daß zwischen  $n = 10^6$  bis  $10^8$  der effektive Stoßionisationskoeffizient  $\alpha$  monoton abnimmt. Angenähert kann man den Verlauf von  $\alpha$  als Funktion von  $n$  durch  $\alpha(n) = \alpha(1 - B \ln n/N)$  für  $n \geq N$  wiedergeben, wo  $B \cong 0,065$  und  $N \cong 10^6$  ist. Hieraus läßt sich das Trägervermehrungsgesetz entnehmen und ergibt Fig. 3, die zeigt, daß von etwa  $10^6$  ab ein unterexponentielles Anwachsen infolge Raumladungsbremung übereinstimmend mit obigem Befund einsetzt\*.

Die Berechnung erfolgt in folgender Weise: Für den durch die Bewegung der Elektronen  $n_-(x)$  (Geschwindigkeit  $v_-$ ) im Außenkreis hervorgerufenen Strom gilt:

$$i_- = \frac{dQ_-}{dt} = \frac{e n_-(x) v_-}{d} \quad \text{oder} \quad dQ_- = \frac{e n_-(x) dx}{d}$$

( $d$  Elektrodenabstand).

Andererseits ist die oben gemessene Größe  $\frac{U_-}{U_+} = \frac{Q_-}{Q_+} = \frac{Q_-}{e n_-(d)} = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}} \cdot d}$ . Beide Gleichungen liefern

$$\frac{1}{d} \int_0^d n_-(x) dx = \frac{n_-(d)}{\alpha_{\text{eff}} \cdot d}.$$

Für den Fall  $n_-(x) = e^{\alpha x}$  wird  $\alpha_{\text{eff}} = \alpha$ . Im vorliegenden Fall ist  $\alpha_{\text{eff}} = \alpha(n)$  mithin

$$\frac{1}{n_-(d)} \int_{x_N}^d n_-(x) dx = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} = \frac{1}{\alpha(1 - B \ln n/N)} \quad \text{für} \quad n \geq N.$$

Die Ausrechnung dieser Gleichung gibt

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\alpha} \ln n \quad \text{oder} \quad n = e^{\alpha x} \quad n \leq N \\ x - x_N &= \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{1}{1 - B \ln n/N} - \frac{1}{B} \ln(1 - B \ln n/N) - 1 \right\} \quad n \geq N \\ (N &= e^{\alpha x_N}). \end{aligned}$$

Die numerische Auswertung liefert Fig. 3.

Die Erklärung für diese Beobachtung ist in der Raumladungswirkung der gebildeten Träger auf die eigene Trägerentwicklung zu sehen<sup>3</sup>, und zwar in der Weise, daß die hinter der Elektronenwolke verbleibende positive Raumladung das auf die Elektronen wirkende Feld schwächt und die Stoßionisationsausbeute verringert. Schätzt man das Feld der positiven Ionen (unter Vernachlässigung von Wirkungen wie Spiegelladung) ab, so erhält man mit  $n = 10^7$  in einem Abstand  $r = 1/\alpha = 0,02 \text{ cm}$  von der punktförmig vereinigt gedachten Ladung eine Feldstärke

$$E_r = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e n}{(1/\alpha)^2} = 3,6 \text{ kV/cm} \quad \left( \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi 9 \cdot 10^{11}}, e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul} \right).$$

\* Ein Trägergesetz ähnlicher Form kann man aus der anfangs erwähnten Abweichung der Häufigkeitsverteilung von der Normalform ableiten, siehe LEGLEY (unveröffentlicht).

<sup>3</sup> RAETHER, H.: Z. Physik **112**, 480 (1939). — Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 90 (1949).

(Der Abstand  $r$  wurde  $1/\alpha$  gesetzt, da diese Entfernung im Mittel den Abstand zweier Ionisierungsakte darstellt.) Dieses Feld ist verglichen mit dem angelegten Feld von etwa 28 kV/cm beträchtlich und schwächt die Ionisierungsbedingung merklich.

Bemerkenswert ist weiterhin die Beobachtung, daß ab  $n$  etwa  $10^8$  eine starke Streuung der Verstärkung beobachtet wird<sup>2</sup>. Vermutlich beruht sie auf der Mitwirkung anderer Ionisierungsprozesse wie z. B. der gasionisierenden Strahlung.

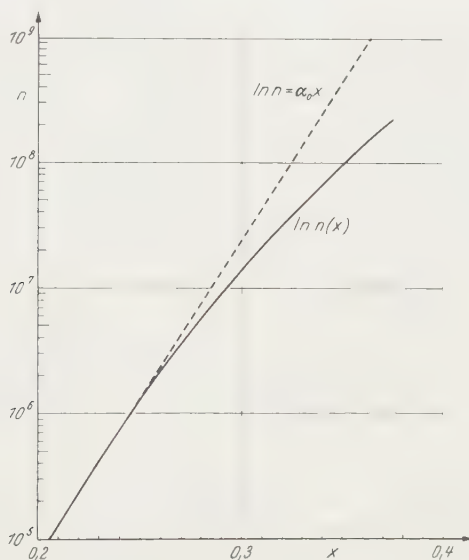


Fig. 3. Das Trägervermehrungsgesetz berechnet aus  $\alpha(n)$  (Fig. 2)

Geht man zu noch größeren Gasverstärkungen über,  $n > 10^8$ , (die Messungen wurden bei  $d=0,8$  cm durchgeführt), so beobachtet man

1. Das effektive  $\alpha$  nimmt zu.

2. Bei denselben Bedingungen gemessene Häufigkeitsverteilungen der Trägerzahlen zeigen im Gegensatz zu den anfangs erwähnten Verteilungen eine Bevorzugung der Lawinen mit sehr großen Trägerzahlen, übereinstimmend mit 1.

Beide Beobachtungen deuten darauf hin, daß bei diesen Trägerzahlen offenbar ein Vorgang mit erhöhter Ionisierungswirkung einsetzt (Kanalbildung).

Diese Arbeit wurde als Teil einer Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich für die ständig fördernde Kritik an dieser Arbeit.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz

## Dielektrische Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen mit Millimeterwellen\*

Von

HELMUT KRAMER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. August 1959)

Zur Absorptionsmessung bei 7 mm Wellenlänge wird die HF-Energie mit einem K-Band Klystron durch Frequenzvervielfachung erzeugt. Die Absorptionsgröße  $\epsilon''$  ermittelt sich aus der durchtretenden Leistung bei Auffüllung eines schrägliegenden Hohlleiters mit der zu untersuchenden Lösung, wobei die Genauigkeit besser als 2% ist. Störungen des exponentiellen Leistungsabfalls in der Flüssigkeitsschicht durch Reflexionen und Anregung anderer Wellentypen werden durch zusätzliche Dämpfungen und geeignete Filter unterdrückt. Es werden die Meßergebnisse in verschiedenen Lösungsmitteln von Chlorbenzol und Benzophenon angegeben.

Bei der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften polarer Moleküle im Mikrowellengebiet ergibt sich die Notwendigkeit, die Absorptionsmessungen an Dipolflüssigkeiten bis zu Millimeterwellen hin auszudehnen. Dies wird dadurch erschwert, daß einmal die zur Messung erforderliche Mikrowellenleistung unterhalb 1 cm Wellenlänge ohne großen finanziellen Aufwand nur durch Oberwellen eines der höchstfrequenten Klystrons erzeugt werden kann, und daß in diesem Frequenzgebiet die meisten bei längeren Wellen gebräuchlichen Meßmethoden daran scheitern, daß Längen nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden können. Deshalb sind bis jetzt erst wenig Messungen dieser Art bekannt und fast ausschließlich an konzentrierten Lösungen oder reinen Dipolflüssigkeiten ausgeführt worden. Um die Eigenschaften des Dipolmoleküls selbst zu erhalten, ist die Untersuchungsmethodik der verdünnten Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel entwickelt worden<sup>1</sup>, deren Anwendung im mm-Gebiet im folgenden betrachtet werden soll.

Die Meßanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Als Mikrowellengenerator dient ein Reflexklystron vom Typ 2 K 33 A. Ein dielektrischer Transformator vermittelt die optimale Anpassung des Frequenzvervielfachers an den Generator. Die Vervielfacherdiode (1 N 26) ist koaxial zwischen Ober- und Grundwellenleitung eingesetzt. Durch eine Filteranordnung im harmonischen Generator wird erreicht, daß die zur Mes-

\* Eine Kurzmittteilung erfolgte bereits auf der Physikertagung Hessen-Mittelrhein 1958 [Phys. Verh. 9, 43 (1958)].

<sup>1</sup> FISCHER, E.: Phys. Z. 40, 645 (1939).

sung benutzte erste Oberwelle nicht in den Grundkreis gelangt. Andererseits ist die Grundwelle durch geeignete Wahl der Grenzwellenlänge in der Oberwellenleitung nicht mehr existenzfähig. Eine Konstruktion ohne Filter, wie sie von JOHNSON, SLAGER und KING<sup>2</sup> bei kürzeren Wellen verwendet wurde, ergab in diesem Frequenzbereich eine etwa 10fach schlechtere Ausbeute an harmonischer Leistung.

Die in der variablen Schichtdicke des Meßgefäßes exponentiell gedämpfte Mikrowellenleistung wird im Empfänger in Abhängigkeit von der Auffüllung des Hohlleiters mit der Untersuchungslösung gemessen und daraus die Dämpfungskonstante  $\varepsilon''$  ermittelt. Da die Empfängerempfindlichkeit zur Messung mit Galvanometeranzeige nicht ausreichte, wurde die Leistung des Klystrons mit Hilfe der Reflektorspannung

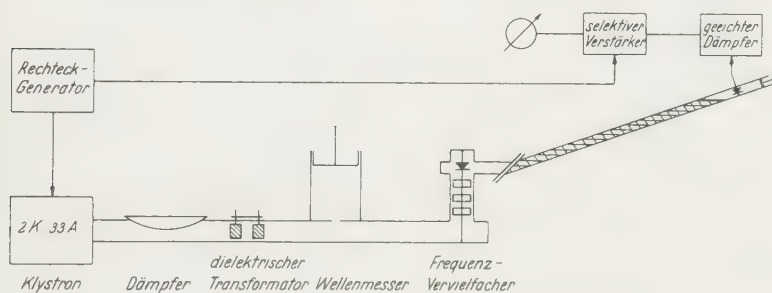


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Mikrowellenabsorption sehr verdünnter Lösungen

moduliert, um einen selektiven Niederfrequenzverstärker anzuschließen. Letzterer setzte sich aus zwei Teilen zusammen, einer linearen Verstärkerstufe mit einem geeichten Abschwächer, der es gestattet, jede Signaländerung zu kompensieren, so daß ein für die Modulationsfrequenz selektiver Teil mit Galvanometer nur zur Anzeige dient. Ein Diskriminator verringerte die Empfängerbandbreite auf etwa 1 Hz.

Als Meßgefäß diente zunächst eine Anordnung von LANE und SAXTON<sup>3</sup>, wie sie von ihnen zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von stark absorbierenden Flüssigkeiten bei 6 mm verwendet wurde. Die Änderung der Schichtlänge wird hierbei durch eine bewegliche Sonde erreicht, die in einen kreiszylindrischen Hohlleiter eintaucht, dessen Grenzwellenlänge kleiner als die Luftwellenlänge ist. Aus zwei Absorptionsmessungen bei zwei verschiedenen Hohlleiterdurchmessern kann prinzipiell  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  errechnet werden. Die Anwendung auf verdünnte Lösung erforderte eine Verlängerung der Meßzelle, die mit der erforderlichen Präzision, bedingt durch den geringen Abstand zwischen Hohlleiterinnenwand und Quarzsonde, nur bis 50 mm erweitert werden

<sup>2</sup> JOHNSON, C.M., D.M. SLAGER u. D.D. KING: Rev. Sci. Instrum. **25**, 21 (1954).

<sup>3</sup> LANE, J.A., u. J.A. SAXTON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **213**, 400 (1952).

konnte. Es zeigte sich jedoch, daß die Meßfehler in  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  etwa 5 % betragen und vor allem durch die nicht zu vernachlässigenden Reflexionsfaktoren am Anfang und Ende der Flüssigkeit bedingt sind. Die dadurch entstehende Vielfachreflexionen rufen nämlich eine Störung des exponentiellen Leistungsabfalls hervor und begrenzen mit abnehmender Konzentration die Auswertung. Die Meßempfindlichkeit entsprach einer Dämpfung von

$$\varepsilon'' = 0,1.$$

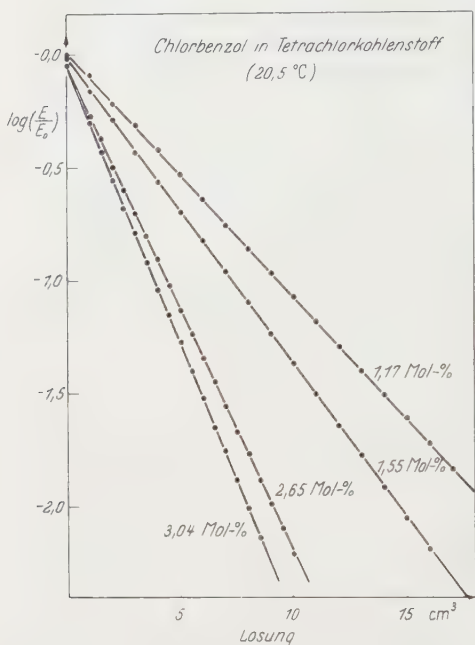


Fig. 2. Die Mikrowellenleistungsabnahme in verschiedenen Chlorbenzollösungen bei Auffüllung des Hohlleiters

Zur weiteren Empfindlichkeitssteigerung wurde deshalb in Abänderung der beschriebenen Anordnung auf eine bewegliche Sonde verzichtet und die Änderung der Flüssigkeitsschicht durch Auffüllung eines Hohlleiters aus einer geeichten Bürette erreicht (Fig. 1). Dieser ist geeignet angeordnet und unten durch eine schräge Glimmerfolie verschlossen. Dadurch werden die Reflexionsfaktoren  $s$  und  $r$  am Anfang und Ende der Schicht gegenüber dem vorher erwähnten Fall wesentlich verkleinert. Ist der Empfänger ideal angepaßt, so berechnet sich das Verhältnis von austretender Leistung  $E$  und einfallender  $E_0$  zu:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(1 - r^2)(1 - s^2)}{1 + (rs)^2 e^{-4\beta l} - 2rs e^{-2\beta l} \cos 2\alpha l} e^{-2\beta l}, \quad (1)$$

wenn  $\gamma = \alpha + i\beta$  die Fortpflanzungskonstante der Welle ist. Die bei vorgegebener Dämpfung  $\beta$  den exponentiellen Leistungsabfall störenden beiden Glieder im Nenner werden sich in der linearlogarithmischen Auftragung über  $l$  als eine mit zunehmender Schichtlänge abnehmende Wellenlinie über einer Geraden anzeigen, aus deren Anstieg  $\beta$  zu ermitteln ist. Im allgemeinen genügte bei der 1 m langen Meßstrecke eine Vordämpfung von 4 cm<sup>3</sup> Lösung, um diese Störung zu unterdrücken. Ist der Empfänger nicht angepaßt, so läßt sich eine zu (1) analoge Beziehung für die zusätzlichen Vielfachreflexionen angeben, die sich ebenfalls als Wellenlinie anzeigen, diesmal jedoch mit konstanter Amplitude.

Letzteres ist zur Erkennung und Verbesserung der Fehlanpassung des Empfängers verwandt worden.

Da zum Aufbau der Meßstrecke nur Hohlrohr von  $6 \times 6$  mm Innen- dimensionen zur Verfügung stand, mußte die Anregung und Anzeige anderer Wellentypen als die  $H_{10}$ -Welle verhindert werden, die sich in der Dämpfungskonstanten unterscheiden. Deshalb wurde der Hohlleiter am Schrägflansch und vor dem Empfänger stetig auf einen kleineren Querschnitt verjüngt, so daß sowohl in Luft als auch in der Lösung nur der  $H_{10}$ -Wellentyp existenzfähig war.

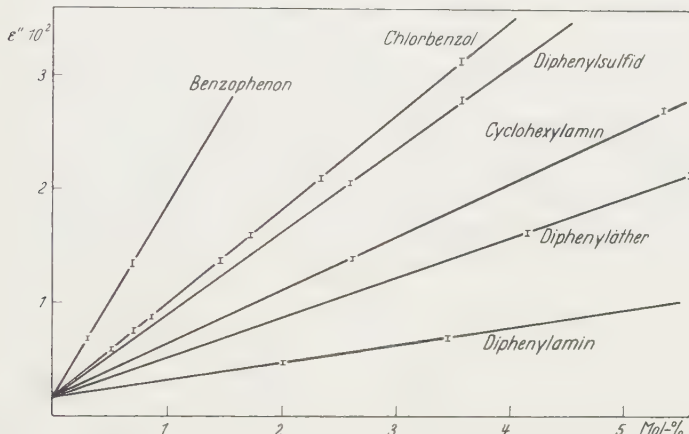


Fig. 3. Die Absorptionsgröße  $\varepsilon''$  für verschiedene Dipolmoleküle in Abhängigkeit von der Konzentration (Lösungsmittel: Heptan)

Fig. 2 zeigt Absorptionsgeraden verschiedener Chlorbenzolkonzentrationen. Die Reproduzierbarkeit dieser Geraden bei  $\varepsilon'' > 10^{-2}$  ist  $\pm 0,5\%$ . Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$  und der Meßgröße  $\beta$  bzw.  $k = \beta\lambda/2\pi$  ist durch

$$\varepsilon'' = 2k \sqrt{\varepsilon' - (\lambda/\lambda_g)^2 + k^2} \quad (2)$$

gegeben ( $\lambda$  = Luftwellenlänge,  $\lambda_g$  = Grenzwellenlänge des Hohlleiters). Bei verdünnter Lösung kann nun immer  $k^2$  vernachlässigt und  $\varepsilon'$  durch die statische DK des Lösungsmittels  $\varepsilon_0$  ersetzt werden.

$$\varepsilon'' = 2k \sqrt{\varepsilon_0 - (\lambda/\lambda_g)^2}. \quad (3)$$

Der Fehler durch die Hohlleiterdämpfung bei der Auffüllung ist zu  $0,3 \cdot 10^{-4}$  in  $\varepsilon''$  ermittelt worden, und auch der Einfluß höherer Oberwellen ist vernachlässigbar. Die nach (3) berechneten Werte sind auf  $2\%$  oder  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  genau.

In Fig. 3 sind für mehrere Dipolstoffe die ermittelten  $\varepsilon''$ -Werte in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x$  dargestellt. So liegen sieben Meßpunkte von Chlorbenzol innerhalb der eingezeichneten Fehlergrenzen

auf einer Geraden, die den Nullpunkt nicht schneidet. Der Geradenanstieg ist der spezifische Dämpfungswert  $\Delta \epsilon''/x$  der Dipolsubstanz.

Der durch die Gerade bestimmte Ordinatenabschnitt, der für alle Dipolstoffe gleich ist, ist demnach einer Eigendämpfung des Lösungsmittels zuzuordnen. Diese betrug bei 7,10 mm Wellenlänge und 20°C für

Cyclohexan	$\epsilon'' = 3 \cdot 10^{-4}$
Heptan	$16 \cdot 10^{-4}$
Tetrachlorkohlenstoff	$29 \cdot 10^{-4}$
Benzol	$30 \cdot 10^{-4}$ .

Bei Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist  $\epsilon''$  nicht nur durch Extrapolation, sondern auch direkt gemessen worden. An Mischungen dieser beiden Lösungsmittel konnten die Ergebnisse von WHIFFEN<sup>4</sup> bestätigt werden, daß sich ihre Dämpfungen nicht additiv verhalten.

Die Ergebnisse an den untersuchten Dipolmolekülen sollen an anderer Stelle diskutiert werden. In der Tabelle seien nur die Dämpfungswerte von zwei starren, nach der Debyeschen Theorie durch eine Relaxationszeit zu charakterisierende Moleküle wiedergegeben.

Tabelle. Dämpfungswerte  $\Delta \epsilon''/x$  in verschiedenen Lösungsmitteln bei 7,10 mm und 20°C

	Benzol	Heptan	CCl <sub>4</sub>
Chlorbenzol	1,19 <sub>5</sub>	0,85	0,90 <sub>5</sub>
Benzophenon	2,20	1,67 <sub>5</sub>	1,52

Für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge möchte ich Herrn Prof. Dr. G. KLAGES meinen besonderen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. R. KOLLATH für die Bereitstellung von Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft dafür, daß sie die Durchführung der Arbeit durch Überlassung einiger Geräte förderte.

<sup>4</sup> WHIFFEN, D. H.: Trans. Faraday Soc. **46**, 124 (1950).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Richtungsabhängigkeit der Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen beim Beschuß mit $\alpha$ -Strahlen\***

Von

PAUL HENRICH HECKMANN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. Juli 1959)

The scintillation response of anthracene crystals to  $\alpha$ -particles depends on their direction of incidence with respect to the crystal axes. The response is maximal in the direction perpendicular to the main cleaving plane  $ab$  and minimal in the direction parallel to the axis  $a$ , the quotient of maximum and minimum response being about 1.55 at an energy of 5.3 MeV and increasing with decreasing energy of the  $\alpha$ -particles. A formula based on simple assumptions is derived, which describes correctly the measured angular dependence.

### **1. Einleitung**

Die von  $\alpha$ -Teilchen in organischen Kristallen, besonders in Anthrazen, hervorgerufenen Szintillationen wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren untersucht<sup>1–6</sup>. Dabei wurde sowohl die Lichtausbeute in Abhängigkeit von der Energie der  $\alpha$ -Teilchen gemessen, als auch die mittlere Leuchtdauer der Szintillations-Impulse. Bei den vorliegenden Untersuchungen handelte es sich zunächst um die Frage, ob die Lichtausbeute von der Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle abhängt. Da z.B.  $\alpha$ -Teilchen von 5,3 MeV ( $\text{Po}^{210}$ ) in Anthrazen eine Reichweite von nur etwa  $24\mu$  haben, sind solche Oberflächeneffekte nicht ohne weiteres auszuschließen.

Anthrazen kristallisiert monoklin<sup>7</sup>; die Kristalle lassen sich längs der kristallographischen  $ab$ -Ebene besonders gut spalten. Ferner existiert noch eine Nebenspaltebene, die mit  $ac$  bezeichnet wird und auf

\* D 7. Vorgetragen auf der Physikertagung in Bad Pyrmont am 17. 4. 1959. Kurze Mitteilung in: Naturwiss. **46**, 259 (1959).

<sup>1</sup> TAYLOR, C. J., W. K. JENTSCHKE, M. E. REMLEY, F. S. EBY u. P. P. KRUGER: Phys. Rev. **84**, 1034 (1951).

<sup>2</sup> WRIGHT, G. T., u. G. F. J. GARLICK: Brit. J. appl. Phys. **5**, 13 (1954).

<sup>3</sup> WRIGHT, G. T.: Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 358 (1956).

<sup>4</sup> HARDWICK, E. R., u. W. G. McMILLAN: J. Chem. Phys. **26**, 1463 (1957).

<sup>5</sup> BIRKS, J. B.: Scintillation Counters. London: Pergamon Press 1953.

<sup>6</sup> BROOKS, F. D.: Organic Scintillators. In: Progress in Nuclear Physics, Bd. 5, herausgeg. von O. R. FRISCH. 1956.

<sup>7</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 6. Aufl., Bd. I, Teil 4, S. 373.

*ab* senkrecht steht. Durch Abspalten eines Stückes von einem Anthrazenkristall in *ab*-Richtung erhält man eine von Verunreinigungen weitgehend freie Oberfläche, und es schien nicht ausgeschlossen, daß die Lichtausbeute, wenn man die  $\alpha$ -Teilchen auf eine solche frische Spaltfläche auftreffen läßt, etwas größer sein könnte als bei Auftreffen auf eine durch Polieren vorbehandelte Fläche. Der Versuch wurde durchgeführt mit dem überraschenden Ergebnis, daß die frische Spaltfläche

eine um 50% größere Lichtausbeute lieferte als die polierte Kristallfläche. Es schien unwahrscheinlich, daß dies allein auf Oberflächeneffekte zurückzuführen wäre. Da die erwähnte polierte Kristallfläche zur *ab*-Ebene senkrecht verlief, wurde vermutet, daß der große Unterschied der Lichtausbeuten auf einen Richtungseffekt zurückzuführen wäre. Um diese Frage aufzuklären, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche vorgenommen.

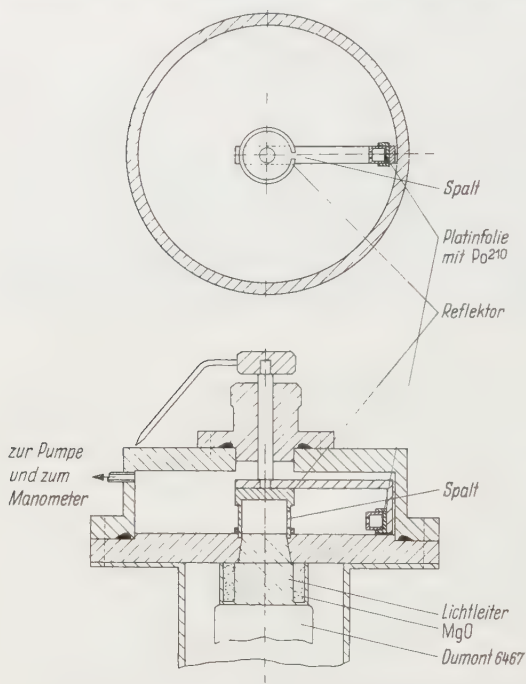


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtausbeute von  $\alpha$ -Strahlen in Anthrazenkristallen. (Der Kristall ist nicht eingezeichnet)

## 2. Apparatur

Fig. 1 zeigt die verwendete Apparatur.

In einer evakuierbaren Kammer (Innendurchmesser 9 cm) befindet sich in der Mitte fest einjustiert ein Anthrazenkristall, der über einen Lichtleiter in optischem Kontakt mit einem Photomultiplier\* steht, dessen Ausgangsimpulse geeignet verstärkt und mit einem Einkanaldiskriminator analysiert werden. Über dem Kristall befindet sich ein zylindrischer Reflektor (Aluminium). Durch einen Spalt können die  $\alpha$ -Teilchen von dem außen angebrachten Präparat her auf den Kristall fallen. Der Präparathalter ist mit dem Reflektor fest verbunden; beide zusammen können um beliebige Winkel um die vertikale Achse gedreht werden. Das Präparat

\* Dumont 6467.

( $\text{Po}^{210}$ \*) befindet sich auf einer Platinfolie; davor ist eine Blende angebracht, die zusammen mit dem Spalt am Reflektor dafür sorgt, daß nur ein praktisch paralleles Bündel von  $\alpha$ -Strahlen auf den Kristall fallen kann, und zwar genau in radialer Richtung. Bei der ganzen Konstruktion wurde auf möglichst gute Zylindersymmetrie und auf möglichst genaue Zentrierung geachtet.

Die für die Versuche verwendeten Anthrazenkristalle\*\* wurden nach sorgfältiger Politur etwa 2 min lang in sehr reines Benzol gelegt, dann herausgenommen und sofort mit Fließpapier getrocknet; dieses Verfahren hatte den Zweck, eine eventuell durch die Politur entstandene beschädigte Oberflächenschicht<sup>8</sup> abzulösen. — Zur Prüfung der Versuchsanordnung wurde der Anthrazenkristall durch ein zylinderförmiges Stück Plastik-Szintillator ersetzt; es wurde damit innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichung von der zu erwartenden Konstanz der Lichtausbeute als Funktion des Winkels festgestellt.

### 3. Messungen

Wird in die Kammer ein Anthrazenkristall gebracht, und zwar so, daß die  $\alpha$ -Teilchen immer senkrecht zur kristallographischen Achse  $b$  auftreffen, so ergibt sich eine starke Richtungsabhängigkeit der Lichtausbeute, derart, daß diese stets am größten ist, wenn die  $\alpha$ -Teilchen senkrecht zur  $ab$ -Ebene auftreffen, und am kleinsten, wenn sie parallel zur Achse  $a$  auftreffen. Bei den ersten Versuchen war der Kristall so in der Kammer angeordnet, daß die  $\alpha$ -Teilchen bei jeder Winkelstellung eine andere Stelle der Kristalloberfläche trafen. Es war daher auf Grund dieser Versuche noch nicht auszuschließen, daß für die Winkelabhängigkeit der Lichtausbeute folgende zwei Gründe in Frage kommen könnten:

1. Wegen der optischen Anisotropie des Anthrazens (die Hauptbrechungsindizes betragen 1,959, 1,786 und 1,555<sup>9</sup>) hängt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein unter der Oberfläche gebildetes Photon den Kristall verläßt, von der Orientierung der Oberfläche relativ zu den Kristallachsen ab. Das könnte für den vorliegenden Versuch bedeuten: Von dem bei einer Szintillation entstandenen Licht wäre der Bruchteil, der zum Photomultiplier gelangt, verschieden je nach der Stelle, wo die  $\alpha$ -Teilchen auf den Kristall treffen. Nun beträgt aber nach WRIGHT<sup>9</sup> die „Entkommwahrscheinlichkeit“ für unter der Oberfläche entstandene Lichtquanten im Mittel etwa 10%, und dieser Wert variiert bei den verschiedenen Kristallflächen seinerseits um nur etwa 15%. Nimmt man

\* Amersham (England).

\*\* Firma Harshaw, USA.

<sup>8</sup> LIPSETT, F. R., D. M. J. COMPTON u. T. C. WADDINGTON: J. Chem. Phys. **26**, 1444 (1957).

<sup>9</sup> WRIGHT, G. T.: Proc. Phys. Soc., Lond. B **68**, 241 (1955).

noch hinzu, daß durch den Aluminiumreflektor ein großer Teil des Lichtes, das die Kristalloberfläche verläßt, doch schließlich wieder in Richtung auf die Photokathode gesammelt wird, so folgt, daß die optische Anisotropie, wenn überhaupt, nur einen geringen Einfluß haben kann.

2. Obwohl durch geeignete Vorbehandlung der Kristalle (s. oben) für eine möglichst einwandfreie Oberfläche gesorgt wurde, könnte es sein, daß sich auf dem Kristall eine nicht szintillierende Oberflächenschicht gebildet hat. Wenn die Dicke dieser Schicht auf den einzelnen Kristallflächen variiert, könnte dadurch ebenfalls eine Winkelabhängigkeit

der Lichtausbeute vorgetäuscht werden.

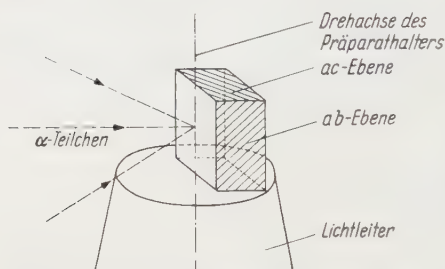


Fig. 2. Anordnung eines Kristalls, bei dem die  $\alpha$ -Teilchen stets auf dieselbe Stelle der Oberfläche treffen

Daß die vorstehenden beiden Erklärungen nicht zutreffen, zeigt mit Sicherheit der folgende Versuch: Ein Anthrazenkristall wurde so auf den Lichtleiter geklebt, daß die Fläche, auf die die  $\alpha$ -Teilchen treffen sollten, genau die Symmetrieachse der Kammer (d.h. also die Dreh-

achse des Präparatalters) berührte (Fig. 2). Der Kristall wurde so orientiert, daß die Ebene  $ab$  (Hauptspaltebene) senkrecht zur Unterlage und die Ebene  $ac$  (Nebenspaltebene) parallel zur Unterlage verlief. Die Fläche, auf die die  $\alpha$ -Strahlen auftrafen, war dagegen eine zu  $ab$  und  $ac$  (also zur Achse  $a$ ) senkrechte Ebene.

Die beiden Blenden (vgl. Fig. 1) bewirken nun, daß die  $\alpha$ -Teilchen bei diesem Kristall stets auf ein und dieselbe Stelle der Oberfläche fallen (solange der zur Verfügung stehende Winkelbereich von maximal  $180^\circ$  nicht überschritten wird). Damit ist hier aber der Einfluß der optischen Anisotropie ausgeschaltet.

Die Messung ergibt ein Minimum der Lichtausbeute bei senkrechtem Einfall der  $\alpha$ -Teilchen, d.h. also bei Einschub in Richtung der Achse  $a$ , in Übereinstimmung mit dem Resultat der Vorversuche. Je flacher die  $\alpha$ -Strahlen auf den Kristall treffen, desto größer wird die Lichtausbeute (dieser Anstieg wurde bis zu einem Winkel von etwa  $60^\circ$  relativ zum Einfallslot — Achse  $a$  — verfolgt). Damit ist aber gezeigt, daß es sich nicht um einen Oberflächeneffekt handeln kann, denn in einer nicht szintillierenden Oberflächenschicht hätten die  $\alpha$ -Teilchen bei schrägem Einfall eine längere Strecke zurückzulegen als bei senkrechtem Einfall.

Um auch die Umgebung des Maximums zu erfassen, wurde ein gleichartiger Kristall benutzt, der so orientiert wurde, daß wieder die  $ac$ -Ebene parallel zur Unterlage verlief, aber nunmehr die  $\alpha$ -Strahlen stets auf

dieselbe Stelle einer  $ab$ -Fläche (Hauptspaltebene) trafen. Die beiden Kurven für die Umgebung des Minimums und die des Maximums lassen sich gut aneinander anpassen, wobei sich die in Fig. 3 gezeigte Kurve ergibt. Für das Verhältnis der Lichtausbeuten im Maximum ( $S_{ab}$ , Einschub senkrecht zur Hauptspaltebene  $ab$ ) und Minimum ( $S_a$ , Einschub parallel zur Hauptachse  $a$ ) ergibt sich

$$S_{ab}/S_a = 1,554 \pm 0,011 \quad (E_\alpha = 5,30 \text{ MeV}).$$

Bei den bisher geschilderten Versuchen bewegten sich die  $\alpha$ -Teilchen stets parallel zur Nebenspaltebene  $ac$ , also senkrecht zur Kristallachse  $b$ .

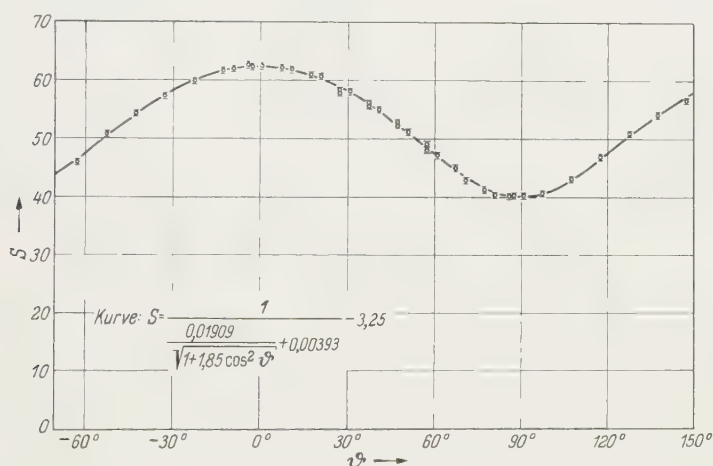


Fig. 3. Lichtausbeute  $S$  von Anthrazen als Funktion der Einschubrichtung. Die  $\alpha$ -Strahlen (Energie 5,3 MeV) treffen parallel zur  $ac$ -Ebene (Nebenspaltebene) auf. Maximum: Einschub senkrecht zur  $ab$ -Ebene (Hauptspaltebene). Minimum: Einschub parallel zur  $ab$ -Ebene, d.h. in Richtung der Kristallachse  $a$ . ( $S$  in willkürlichen Einheiten)

Um nun auch die Lichtausbeute  $S_b$  bei Einschub der  $\alpha$ -Strahlen in Richtung der Hauptachse  $b$  (senkrecht zur Nebenspaltebene  $ac$ ) zu untersuchen, wurden von einem  $1 \text{ cm}^3$  großen Anthrazenwürfel zwei Stücke von der Form einer dreieckigen prismatischen Säule abgesägt (Fig. 4). Die beiden Stücke wurden in der Weise, wie in Fig. 4 rechts zu sehen ist, auf den Lichtleiter gestellt, und zwar so, daß die  $\alpha$ -Teilchen immer auf ein und dieselbe Stelle der (in Fig. 4 hinten liegenden) Diagonalfäche fielen. Bei beiden Kristallstücken steht die Hauptspaltebene  $ab$  senkrecht auf der Unterlage. Bei I ist die Nebenspaltebene  $ac$  genau so orientiert wie bisher (parallel zur Unterlage), während bei II die Ebene  $ac$  auf der Unterlage senkrecht steht. Die Verwendung der Diagonalfäche als Auftreff-Fläche hat den Vorteil, daß man bei einem einzigen Kristall den ganzen Bereich vom Maximum bis zum Minimum

der Lichtausbeute ausmessen kann. Die Messung mit I bestätigt das bereits bekannte Ergebnis; die Meßpunkte sind schon in Fig. 3 mit enthalten.

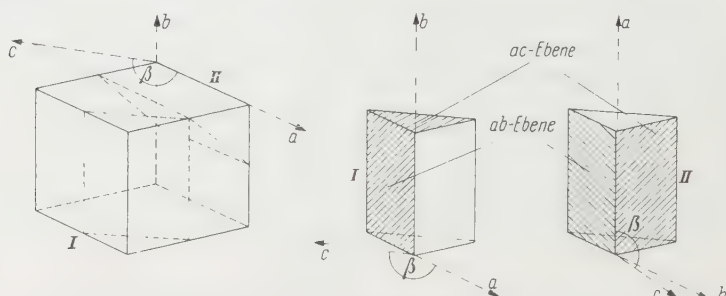


Fig. 4. Bei der rechts gezeichneten Aufstellung der beiden Kristallstücke I und II treffen die  $\alpha$ -Teilchen auf die Mitte der hinten liegenden Diagonalfäche. Bei I steht die Kristallachse  $b$  senkrecht auf der Lichtleiteroberfläche (ist also parallel zur Drehachse des Präparathalters), bei II die Achse  $a$

Fig. 5 zeigt das Ergebnis der Messung mit dem Kristallstück II. Die Kurve — Lichtausbeute als Funktion des Winkels — hat qualitativ

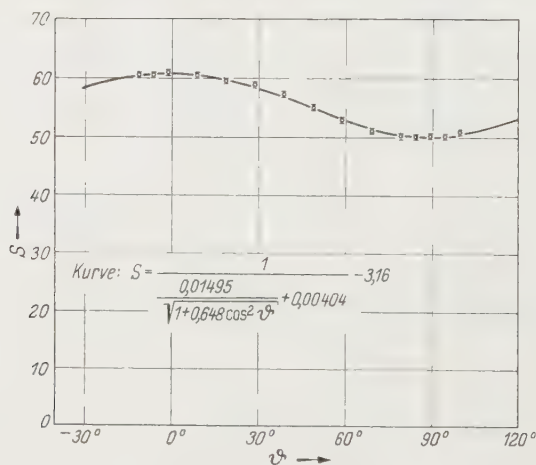


Fig. 5. Lichtausbeute  $S$  von Anthrazen als Funktion der Einschußrichtung. Die  $\alpha$ -Strahlen (Energie 5,3 MeV) treffen senkrecht zur Kristallachse  $a$  auf. Maximum: Einschuß senkrecht zur  $ab$ -Ebene (Hauptspaltebene). Minimum: Einschuß senkrecht zur  $ac$ -Ebene (Nebenspaltebene), d.h. in Richtung der Kristallachse  $b$ . ( $S$  in willkürlichen Einheiten)

einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve in Fig. 3, verläuft aber flacher. Für das Verhältnis der Lichtausbeuten im Maximum ( $S_{ab}$ ) und Minimum ( $S_b$ , Einschuß parallel zur Hauptachse  $b$ ) ergibt sich

$$S_{ab}/S_b = 1,224 \pm 0,012 \quad (E_\alpha = 5,30 \text{ MeV}).$$

$\alpha$ -Teilchen von kleinerer Energie als 5,3 MeV können in der Kammer (Fig. 1) leicht durch geeignete Wahl des Gasdrucks hergestellt werden.

Die Energie der auf den Kristall auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen läßt sich in einfacher Weise aus dem Abstand Präparat—Kristalloberfläche, dem Druck der (trockenen) Luft und mit Hilfe einer Energie-Reichweite-Beziehung<sup>10</sup> berechnen.

Es zeigt sich, daß bei kleineren Energien der  $\alpha$ -Teilchen die Anisotropie der Lichtausbeute etwas größer wird; es ergab sich bei  $(3,00 \pm 0,03)$  MeV

$$S_{ab}/S_a = 1,65 \pm 0,02 \quad \text{und} \quad S_{ab}/S_b = 1,27 \pm 0,02.$$

Mit einer anderen Apparatur wurde die Lichtausbeute  $S^{(\alpha)}$  eines Anthrazenkristalls für  $\alpha$ -Teilchen mit der Lichtausbeute  $S^{(e)}$  desselben Kristalls für Elektronen verglichen; das Ergebnis lautet bei Einschub senkrecht zur Hauptspaltebene  $ab$

$$S_{ab}^{(\alpha)}(5,3 \text{ MeV})/S^{(e)}(0,63 \text{ MeV}) = 0,969 \pm 0,018.$$

Die Elektronen stammen von dem konvertierten 661,6 keV- $\gamma$ -Übergang bei Ba<sup>137</sup>. Ihre Energie muß, da die  $K$ - und  $L$ -Konversionslinien nicht getrennt werden können, zu 630 keV angenommen werden.

#### 4. Diskussion

Bei Elektronen tritt die geschilderte Richtungsabhängigkeit der Szintillations-Lichtausbeute nicht auf. Dies folgt z. B. aus der Tatsache, daß die Halbwertsbreite einer Impulsverteilung, die monoenergetische Elektronen im Kristall hervorrufen, unabhängig vom Raumwinkel ist und sich nicht vergrößert, wenn das Präparat in das Innere eines Spaltkristalls gebracht wird\*. Es liegt also die Vermutung nahe, daß das Auftreten des Richtungseffektes durch das starke Ionisationsvermögen der  $\alpha$ -Strahlen begünstigt wird. Die eigentliche Ursache dürfte aber in der anisotropen Kristallstruktur des Anthrazens zu suchen sein.

Zwischen der Lichtausbeute  $S$  und der Reichweite  $R$  der  $\alpha$ -Teilchen besteht eine lineare Beziehung<sup>5,6</sup> der Form

$$S = AR - B,$$

die für  $\alpha$ -Energien oberhalb etwa 1,5 MeV empirisch gut bestätigt ist. In dieser Formel muß nun, um den Richtungseffekt der Lichtausbeute zu beschreiben, mindestens eine der drei Größen  $A$ ,  $R$  oder  $B$  richtungsabhängig angenommen werden. Die Konstante  $B$  ist zu klein, als daß

\* Bringt man dagegen ein Po<sup>210</sup>-Präparat zwischen die beiden Hälften eines gespaltenen Anthrazenkristalls, so ergibt sich als Impulsverteilung keine Linie, sondern ein breites Kontinuum. Diese Tatsache liefert übrigens einen zusätzlichen Beweis dafür, daß die Richtungsabhängigkeit nichts mit der optischen Anisotropie oder mit Oberflächeneffekten zu tun hat.

<sup>10</sup> BETHE, H. A.: Rev. Mod. Phys. **22**, 213 (1950).

sie allein für die starke Richtungsabhängigkeit verantwortlich gemacht werden könnte; eigene Messungen ergaben innerhalb der Fehlergrenzen für alle drei Richtungen (senkrecht zu  $ab$ , parallel zu  $a$  und parallel zu  $b$ ) denselben Wert von  $B$ , und zwar im Mittel

$$B = (0,052 \pm 0,003) \cdot S_{ab} (5,3 \text{ MeV}).$$

Was die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen anbelangt, so gelingt es mit einfachen Annahmen über eine etwaige Richtungsabhängigkeit von  $R$  nicht, die gemessenen Kurven (Fig. 3 und 5) richtig wiederzugeben.

Ein Effekt, der beim Szintillationsvorgang eine große Rolle zu spielen scheint, ist die Wanderung der Anregungsenergie im Kristall<sup>4-6, 11</sup>. Es ist nun naheliegend anzunehmen, daß diese Wanderung anisotrop sein könnte; d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Molekül seine Energie an ein Nachbarmolekül abgibt, könnte je nach der relativen Lage der beiden Moleküle verschieden sein. Ein solches Energiequant hat nur eine begrenzte Lebensdauer, da es schließlich einmal entweder „gelöscht“, d.h. in thermische Energie verwandelt oder als Lichtquant abgestrahlt wird. Daher kann das Energiequant durch Wanderung nur eine endliche Zahl von Molekülen im Kristall erreichen. Diese Moleküle sind in einem gewissen Volumen  $V_0$  enthalten, und die einfachste Annahme bei anisotroper Wanderung ist nun offenbar, daß  $V_0$  ein Ellipsoid ist, in dessen Mittelpunkt das primär angeregte Molekül liegt.

Nun liegt in der engeren Umgebung der Bahn des  $\alpha$ -Teilchens eine hohe Konzentration von ionisierten und zerstörten Molekülen vor, die als Löschzentren für die Anregungsenergie wirken<sup>4-6, 11</sup>. Von diesen zerstörten Molekülen kann angenommen werden, daß sie sich zum größten Teil in einem zylinderförmigen Bereich befinden, dessen Achse die Bahn des  $\alpha$ -Teilchens ist. Da sich auch die angeregten Moleküle in der Nähe dieser Bahn befinden, wird also ein Teil des Ellipsoidvolumens  $V_0$  mit dem die zerstörten Moleküle enthaltenden Zylinderbereich zusammenfallen. Dieses zylindrische Teilvolumen von  $V_0$  soll mit  $V$  bezeichnet werden. Dann ist es naheliegend, für die Wahrscheinlichkeit  $w_L$  (pro Zeiteinheit), daß ein Energiequant gelöscht wird, versuchsweise folgenden Ansatz zu machen:

$$w_L = w_0 + w_1(V/V_0).$$

Dabei beschreibt der Term  $w_0$  die Löschung durch unzerstörte Moleküle<sup>4-6</sup>. Bezeichnet jetzt  $n$  die Zahl der längs eines kurzen Stückes der Bahn des  $\alpha$ -Teilchens vorhandenen Energiequanten (also die Zahl der angeregten Moleküle), so läßt sich für die zeitliche Änderung von  $n$  folgende Gleichung aufstellen:

$$dn/dt = -\lambda n + f(t).$$

<sup>11</sup> WRIGHT, G. T.: Proc. Phys. Soc., Lond. B **68**, 701, 929 (1955).

Dabei ist  $\lambda = w_L + w_e$ , wenn  $w_e$  die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Emission eines Fluoreszenz-Lichtquants bezeichnet.  $f(t)$  beschreibt die im Laufe der Zeit erfolgende Nachlieferung von angeregten Molekülen, z. B. durch Ionen-Rekombination<sup>11</sup>. Messungen des zeitlichen Verlaufs von Szintillationsimpulsen<sup>8</sup> lassen vermuten, daß  $f(t)$  eine zeitlich monoton abklingende Funktion ist, und daß man  $f(t)$  durch eine geeignete Überlagerung von Exponentialfunktionen in guter Näherung darstellen kann:

$$f(t) = \sum_i a_i e^{-\lambda_i t}.$$

Damit ergibt sich aus der Gleichung für  $dn/dt$ :

$$n = \sum_i a_i \frac{e^{-\lambda_i t} - e^{-\lambda t}}{\lambda - \lambda_i} + n_0 e^{-\lambda t}.$$

Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Lichtquanten ist

$$d\nu/dt = w_e \cdot n;$$

hieraus ergibt sich durch Integration die Gesamtzahl der während einer Szintillation längs eines kurzen Stückes der Bahn des  $\alpha$ -Teilchens emittierten Lichtquanten

$$\nu_{\text{ges.}} = \frac{w_e}{\lambda} \left( \sum_i \frac{a_i}{\lambda_i} + n_0 \right) \sim \frac{dS}{dR} = A.$$

Somit ist

$$A = \frac{C}{\lambda} = \frac{C}{w_e + w_0 - w_1 (V/V_0)},$$

mit einer geeigneten Konstanten  $C$ . Zur Vereinfachung soll nun angenommen werden, daß die Bahn des  $\alpha$ -Teilchens (Zylinderachse von  $V$ ) durch die Mitte des Ellipsoids geht. Dann ergibt sich

$$\frac{V}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{r^2}{vw} \frac{1}{\sqrt{1 + \beta \cos^2 \vartheta}}, \quad \beta = \frac{u^2}{v^2} - 1$$

( $r$  Radius des Zylinders  $V$ ;  $u, v, w$  Halbachsen des Ellipsoids;  $\vartheta$  Winkel zwischen der Bahn des  $\alpha$ -Teilchens, die in der  $u, v$ -Ebene verlaufen soll, und der  $v$ -Achse;  $u > v$ ). Man erhält schließlich

$$A = \frac{1}{\frac{\alpha}{\sqrt{1 + \beta \cos^2 \vartheta}} + \gamma}.$$

Durch geeignete Wahl der in dieser Formel enthaltenen Parameter  $\alpha, \beta, \gamma$  ist es möglich, den gemessenen Kurvenverlauf (Fig. 3 und 5)

innerhalb der Meßfehler richtig wiederzugeben. Dies gelingt mit folgender Wahl der Parameter:

$$\text{in Fig. 3} \quad \alpha_1 = 1,191 R_0/S_{ab} (5,3 \text{ MeV}),$$

$$\beta_1 = 1,85,$$

$$\gamma = 0,245 R_0/S_{ab} (5,3 \text{ MeV});$$

$$\text{in Fig. 5} \quad \alpha_2 = 0,906 R_0/S_{ab} (5,3 \text{ MeV}),$$

$$\beta_2 = 0,648, \gamma \text{ wie in Fig. 3}$$

[auf Grund der Ableitung der Formel ist  $\gamma$  unabhängig von der Ebene, in der die Bahn des  $\alpha$ -Teilchens verläuft. Ferner gilt die Beziehung  $(1+\beta_1)/(1+\beta_2) = (\alpha_1/\alpha_2)^2$ , da  $\vartheta = 0$  bei beiden Kurven Einschub senkrecht zur  $ab$ -Ebene bedeutet].  $R_0$  ist die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen von  $\text{Po}^{210}$ . — Die in Fig. 3 und 5 durch die Meßpunkte gelegten Kurven sind nach der angegebenen Formel mit den obigen Zahlenwerten für die Parameter berechnet.

Aus den Zahlenwerten für  $\beta_1$  und  $\beta_2$  kann man ausrechnen, daß sich die Halbachsen des hypothetischen Ellipsoids wie 1:1,28:1,69 verhalten. Die größte Achse sollte parallel zur Kristallachse  $a$ , die kleinste senkrecht zur Hauptspaltebene  $ab$  verlaufen. — Selbstverständlich ist die gute Übereinstimmung der Formel mit den Meßergebnissen noch kein Beweis für die Richtigkeit der zugrundegelegten Modellvorstellung, nicht zuletzt auch wegen der benutzten stark vereinfachenden Annahmen.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und zahlreiche wertvolle Ratschläge. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Messung der Fehlorderungsenergie an abschreckend kondensiertem Kupfer bei tiefer Temperatur\*

Von

WINFRIED MÖNCH und WILHELM SANDER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

Copper films are produced by quenching condensation on a substrate at low temperature. A stored energy release of 216 cal/mole and a resistivity decrease of  $1.8 \mu\Omega\text{cm}$  are observed during annealing from 20 to 60 °K. In this temperature range the recovery of the films is described by a crystallisation of highly disordered material between small crystallites, which are produced during condensation. About 14 atomic-% of the whole film substance take part in this process. The stored energy—resistivity ratio  $E/\Delta\rho$  found is  $1.9 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega\text{cm}$  in the whole temperature range from 20 to 60 °K. This value is in good agreement with the stored energy measurements on neutron-bombarded copper.

### § 1. Einleitung

Eigenschaften dünner Schichten, die durch Aufdampfen bei tiefer Temperatur erzeugt werden, sind in zahlreichen Arbeiten von HILSCH u. Mitarb. untersucht worden<sup>1</sup>. Solche abschreckend kondensierten Schichten weisen einen hohen Gehalt an Fehlordnung auf. Die eingefrorenen Störungen scheiden sich bei Temperaturerhöhung weitgehend wieder aus. Das zeigt sich z.B. an irreversiblen Änderungen der elektrischen<sup>2</sup> und optischen Eigenschaften<sup>3</sup> und an Untersuchungen der Röntgen-<sup>4</sup> und Elektronenbeugung<sup>5,6</sup>.

An abschreckend kondensierten Wismut- und Gallium-Schichten hat SANDER<sup>7</sup> die mit der Ausscheidung verknüpfte Wärmetönung gemessen. Diese beiden Metalle liegen nach dem Aufdampfen in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand vor<sup>8</sup>. Innerhalb eines engen Temperaturintervalles

\* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung 1958 [MÖNCH, W.: Phys. Verh. **9**, 246 (1958)] berichtet.

<sup>1</sup> Zusammenfassung von HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: Nuovo Cim. **7**, Suppl. **2**, 480 (1958).

<sup>2</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

<sup>3</sup> HASSE, J.: Z. Physik **157**, 166 (1959).

<sup>4</sup> RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

<sup>5</sup> BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

<sup>6</sup> FELDTKELLER, E.: Z. Physik **157**, 65 (1959).

<sup>7</sup> SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).

<sup>8</sup> BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

wandeln sie sich in die kristalline Struktur um. Dabei wird etwa die halbe Schmelzwärme frei.

Wismut und Gallium bilden in diesem Verhalten eine Ausnahme. Alle anderen bisher untersuchten reinen Metalle entstehen bei abschreckender Kondensation sofort kristallin. Jedoch weisen sie einen hohen Gehalt an Störungen auf, deren Ausscheidung sich über ein weites Temperaturgebiet erstreckt. Über Messungen der hierbei freiwerdenden Fehlorderungsenergie soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Als Substanz wurde Kupfer gewählt, weil das Verhalten von Gitterstörungen bei diesem Metall mit anderen Methoden<sup>9, 10</sup> in letzter Zeit häufig untersucht worden ist. Außerdem ermöglicht die einfache Struktur des Kupfers theoretische Abschätzungen der Bildungsenergien verschiedener Typen von Gitterfehlern und ihres Beitrages zum Restwiderstand<sup>11</sup>.

## § 2. Versuchsanordnung und Meßverfahren

Zur Bestimmung der Fehlorderungsenergie wurde das von SANDER<sup>7</sup> beschriebene Tieftemperaturkalorimeter benutzt. Im folgenden sei das

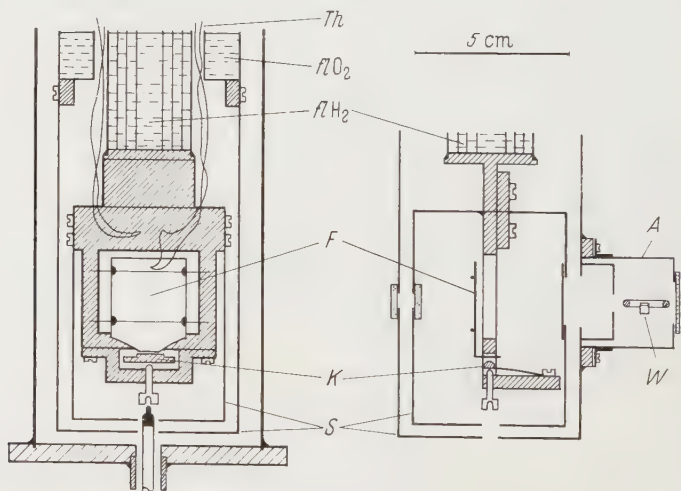


Fig. 1. Anordnung zur Messung von Wärmetönungen an dünnen Schichten bei tiefen Temperaturen. (Beschreibung im Text)

Prinzip der Messung kurz wiederholt. Fig. 1 zeigt zwei Schnitte durch den unteren Teil des verwandten Kühltopfes. Das Kalorimeter besteht aus einer 10  $\mu$  dicken Aluminium-Folie  $F$ . Zwei Abschirmbecher  $S$ , die

<sup>9</sup> VAN BUEREN, H.G.: Z. Metallkde. **46**, 272 (1955).

<sup>10</sup> SEEGER, A.K.: 2nd U.N. Conf. for Peaceful Use of Atomic Energy, Genf 1958, dort weitere Zitate.

<sup>11</sup> SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1, S. 383, 1955.

sich auf der Temperatur des flüssigen  $O_2$  und  $H_2$  befinden, verhindern die Zustrahlung von Wärme von den warmen Wänden des Vakuumgefäßes. Durch eine von außen zu bedienende Klammer  $K$  wird die Folie in thermischen Kontakt mit dem Wasserstofftank gebracht, der nach dem Abpumpen eine Temperatur von etwa  $10^\circ K$  hat. Danach wird die Folie auf einer Seite mit Kupfer aus einem V-förmig gebogenen Wolframband  $W$  bedampft. Sie erwärmt sich dabei auf Grund der Wärmestrahlung vom heißen Ofen und der freiwerdenden Kondensationswärme auf rund  $16^\circ K$ . Die bedampfte Folie wird dann durch Lösen der Klammer von dem  $H_2$ -Bad abgekoppelt und hängt jetzt thermisch isoliert an dünnen Nylonfäden. Anschließend wird sie durch eine Lampe mit konstanter Strahlungsleistung, die auf die unbedampfte Seite der Folie fällt, aufgewärmt. Ein Manganin-Konstantan-Thermoelement  $Th$ , dessen zweite Lötstelle sich auf der Temperatur des flüssigen  $H_2$  befindet, mißt laufend die Folientemperatur. Als Meßinstrument dient ein S.&H.-Supergalvanometer. Ein Hellgkymographion registriert die Galvanometerauslässe photographisch.

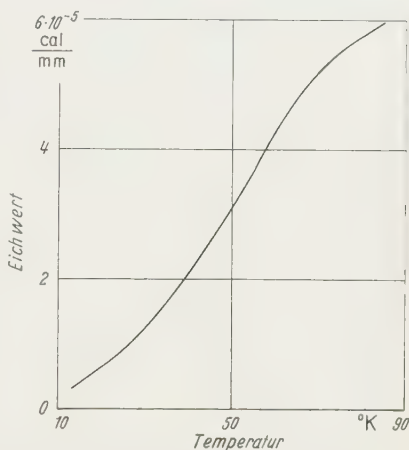


Fig. 2. Eichkurve des Kalorimeters für eine  $10\mu$  dicke Aluminium-Folie der Masse 40 mg in Abhängigkeit von der Temperatur

Nach der Aufnahme dieser Meßkurve — Folientemperatur in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit — wird die Folie erneut abgekühlt und anschließend mit der gleichen Strahlungsleistung aufgewärmt. Man erhält so die Vergleichskurve. Bei der Aufnahme der Meßkurve scheiden sich in der aufgedampften Schicht Fehlstellen aus. Dabei wird Energie frei, die zu einer zusätzlichen Erwärmung führt. Die Meßkurve zeigt deshalb gegenüber der Vergleichskurve einen schnelleren Temperaturanstieg. Aus den Abweichungen beider Kurven kann die aufgetretene Wärmetönung bestimmt werden.

Für die Messungen an Kupfer mußte die Empfindlichkeit des Kalorimeters verbessert werden. Das wurde durch Verwendung dünnerer Folien —  $10\mu$  statt  $30\mu$  — erreicht. Fig. 2 zeigt die Eichkurve des Kalorimeters in Abhängigkeit von der Temperatur für eine solche  $10\mu$  dicke Folie, deren Masse 40 mg beträgt. Eine Ausschlagsänderung der Temperaturanzeige auf dem Registrierstreifen um 1 mm bedeutet eine Wärmetönung von  $0,65 \cdot 10^{-5}$  cal bei  $20^\circ K$  und von  $6,14 \cdot 10^{-5}$  cal bei

90° K. Der Verlauf der Kurve ist im wesentlichen bestimmt durch die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme des Aluminiums und der Empfindlichkeit des Thermoelementes.

Um auch bei höheren Temperaturen noch eine meßbare Wärmetönung zu erhalten, muß relativ viel Kupfer aufgedampft werden. Dabei ergeben sich einige Schwierigkeiten. Um die Folie durch die Zustrahlung vom Ofen und durch die Kondensationswärme nicht über 16° K hinaus aufzuwärmen — die Wärmeleitung wird im wesentlichen durch die geringe Foliendicke bestimmt —, muß eine niedrige Verdampfungstemperatur gewählt werden. Dies bedeutet lange Verdampfungszeiten. Währenddessen geben die angestrahlten Wände des umgebenden Vakuumgefäßes adsorbierte Restgase ab, die dann gleichzeitig mit dem Kupfer kondensieren und beim Aufwärmen die Ausscheidung von Fehlstellen behindern. Das Freiwerden der Restgase wird durch ein Ansatzstück *A* vermieden, das den Ofen ganz umhüllt\*. Es ist an den äußeren Abschirmbecher angeschraubt und befindet sich damit auf der Temperatur des flüssigen O<sub>2</sub>. Dadurch wird erreicht, daß während des Aufdampfens der Druck stets kleiner als 10<sup>-6</sup> Torr bleibt und die Folientemperatur nicht über 16° K steigt.

Da neben dem Absolutwert der Wärmetönung auch der auf die Masse bezogene Wert interessiert, muß auch die Masse der Schicht bestimmt werden. Sie wird aus der Masse der verdampften Substanz und dem Geometriefaktor der Ofenanordnung berechnet. Dieser wird durch Wägung ermittelt.

Zur Widerstandsmessung wird gleichzeitig eine Schicht auf einer kristallinen Quarzplatte kondensiert, die ebenfalls mit dem H<sub>2</sub>-Tank in Wärmekontakt steht. Sie ist zur Strom- und Spannungsmessung mit vier Goldelektroden versehen. Länge und Breite der Schicht betragen stets 1,0 bzw. 0,1 cm. Die Dicke der zur Widerstandsmessung dienenden Schicht wird nach der interferometrischen Methode von TOLANSKY<sup>12</sup> bestimmt. Sie ist wegen der geometrischen Anordnung stets etwa 20% geringer als bei der Schicht auf der Aluminium-Folie.

Die Genauigkeit der Massenbestimmung aus dem Geometriefaktor und die Dickenbestimmung der Widerstandsschicht betragen etwa je 5%. Ein weiterer Fehler von 15% liegt in der Bestimmung der Wärmeentwicklung. Der relative Fehler der angegebenen Wärmetönungen in cal/g ist somit sicher kleiner als 20%, der des Quotienten aus Fehlordnungsenegie und Restwiderstandsabnahme in  $\frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$  jedenfalls kleiner als 25%.

\* Bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß von der der Folie gegenüberliegenden Wand des Ansatzstückes zuviel Strahlung reflektiert wurde. Um die dadurch verursachte Erwärmung der Folie zu verhindern, wurde ein Glasfenster eingesetzt. Durch dieses konnte ein Teil der Wärmestrahlung des heißen Ofens austreten.

<sup>12</sup> TOLANSKY, S.: Nature, Lond. **153**, 314 (1944).

### § 3. Ergebnisse

In Fig. 3 ist der Widerstand einer bei 20° K kondensierten Kupferschicht\* in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Unmittelbar nach dem Aufdampfen hat die Schicht einen sehr hohen Restwiderstand. Dieser nimmt mit Erhöhung der Temperatur irreversibel ab. Diese Abnahme setzt schon bei der Aufdampftemperatur ein. Beim Aufwärmen ist sie zunächst konstant<sup>13</sup>. Auf einen Bereich geringerer Widerstandsabnahme von 100 bis etwa 150° K folgt dann ein steiler Abfall bis Zimmertemperatur. Danach geschieht der weitere Abbau nur langsam. Er zieht sich bis etwa 300° C hin<sup>14</sup>. Nach dem Tempern bis 355° K

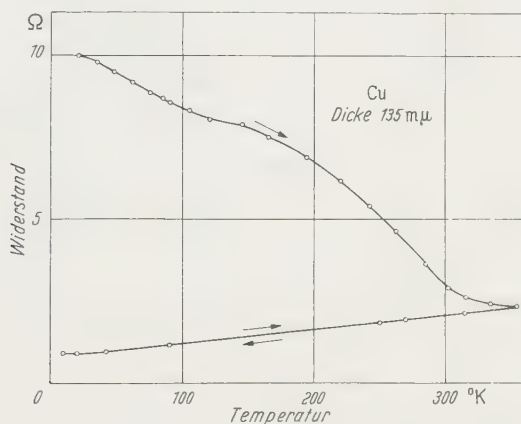


Fig. 3. Widerstandsverlauf einer bei 20° K kondensierten Kupferschicht

liefert ein erneutes Abkühlen die reversible metallische Temperaturabhängigkeit. Im dargestellten Beispiel bleibt nach dem Tempern von 20 bis 355° K noch ein Restwiderstand von 9% des Betrages, wie er nach dem Aufdampfen gemessen wird. In das Gebiet von 20 bis 60° K fallen nur 10% der gesamten Restwiderstandsabnahme bis Zimmertemperatur.

An Kupferschichten, die bei 20° K kondensiert waren, beobachtete RASOR<sup>14</sup> nach einer Abnahme des Widerstandes bis 40° K ein Ansteigen. Er vermutete eine Phasenumwandlung. Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß dieses Verhalten des Widerstandes nur dann auftritt, wenn sich beim Aufdampfprozeß das Vakuum verschlechtert und deshalb gleichzeitig mit dem Kupfer in erhöhtem Maße Restgase kondensieren.

\* Es wurde Kupfer des Reinheitsgrades 99,993% (Firma Dr. Schuchardt, München) verwandt.

<sup>13</sup> SUHRMANN, R., u. G. BARTH: Z. Physik **103**, 133 (1936).

<sup>14</sup> RASOR, N. S.: Thesis, Cleveland/Ohio 1955.

Im oberen Teilbild der Fig. 4 ist die Wärmeentwicklung einer bei etwa  $16^\circ\text{K}$  kondensierten Schicht aufgetragen. Sie zeigt von 24 bis  $60^\circ\text{K}$  einen konstanten Verlauf; bei dem minutenlangen Aufdampfen kann sich ein Teil der Fehlstellen wieder ausscheiden, so daß die Wärmeentwicklung beim anschließenden Aufwärmen oberhalb der Kondensationstemperatur von  $16^\circ\text{K}$  erst allmählich eintritt. Über  $60^\circ\text{K}$  hinaus konnte nicht gemessen werden, da dort die Empfindlichkeit des Kalorimeters zu gering wird (vgl. Fig. 2). Insgesamt wurden bei dieser Messung

$1,6 \cdot 10^{-3}\text{ cal}$  von 20 bis  $60^\circ\text{K}$  frei. Auf die Masse der Schicht bezogen entspricht das  $3,4\text{ cal/g}$ , bzw.  $216\text{ cal/Mol}$ .

Das Ausscheiden der Störungen wird durch die jeweiligen Kondensationsbedingungen — Restgase, Aufdampfgeschwindigkeit — beeinflusst. Deshalb wurde bei jeder Messung der Wärmetönung der Widerstandsverlauf einer gleichzeitig kondensierten Schicht ermittelt. Diese Schicht wurde bei  $13^\circ\text{K}$  erzeugt, da die als Schichtträger für die Widerstandsmeßanordnung dienende Quarzplatte in festem Kontakt mit dem abgepumpten  $\text{H}_2$ -Bad stand. Beim Erwärmen beobachtet man von  $20^\circ\text{K}$  an einen linearen Abfall des Widerstandes.

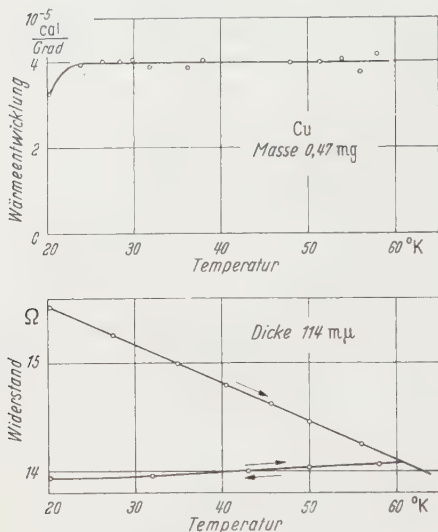


Fig. 4. Oberes Teilbild: Wärmeentwicklung einer bei  $16^\circ\text{K}$  kondensierten Kupferschicht. Unteres Teilbild: Widerstandsverlauf einer gleichzeitig bei  $13^\circ\text{K}$  kondensierten Kupferschicht

Dieser ist im unteren Teilbild der Fig. 4 dargestellt. Insgesamt nimmt der Restwiderstand nach dem Tempern von 20 bis  $60^\circ\text{K}$  um  $1,6\Omega$  ab; auf die Abmessungen der Schicht bezogen ist das eine Abnahme des spezifischen Restwiderstandes um  $1,8\mu\Omega\text{ cm}$ .

#### § 4. Diskussion

Wie Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, entstehen Kupferschichten bei abschreckender Kondensation kristallin. Allerdings sind die Interferenzlinien deutlich verbreitert. Diese Verbreiterung läßt sich mit einer geringen Kristallitgröße in den Schichten deuten. So konnte KEITH<sup>15</sup> abschätzen, daß in bei  $90^\circ\text{K}$  kondensierten Kupfer-

<sup>15</sup> KEITH, H.D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 180 (1956).

schichten eine mittlere Kristallitgröße von  $40 \text{ \AA}$  vorliegt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wachsen die Kristallite dann auf einige hundert  $\text{\AA}$  an. FELDTKELLER<sup>6</sup> untersuchte die Elektronenbeugung an Kupferschichten, die bei  $4,2^\circ \text{ K}$  erzeugt wurden. Auch bei dieser Temperatur findet man stark verbreiterte Interferenzlinien, die sich durch eine mittlere Größe der Kristallite von  $25 \text{ \AA}$  deuten lassen. Der Vergleich der Werte von KEITH und FELDTKELLER ergibt, daß die Kristallitgröße zwischen  $4,2$  und  $90^\circ \text{ K}$  nur wenig zunimmt.

Das Verhalten dieser abschreckend kondensierten Schichten läßt sich gut mit dem von HILSCH<sup>16</sup> angegebenen Kristallgittermodell veranschaulichen. Nach der Kondensation hat man kleine geordnete Bereiche und dazwischen stark fehlgeordnetes Material. Diese fehlgeordneten Atome kristallisieren im Verlaufe des Aufwärmens an die schon vorhandenen Kristallite an. Aus der dabei freiwerdenden Energie kann abgeschätzt werden, welcher Anteil der Substanz an diesem Prozeß beteiligt ist. Dazu soll das fehlgeordnete Material zwischen den Kristalliten als flüssigkeitsähnlich angenommen werden. Das ist ein vereinfachtes Bild; tatsächlich wird in den Schichten ein allmählicher Übergang zwischen schlecht und gut geordneten Bereichen vorliegen. Bei der Kristallisation von flüssigkeitsähnlich fehlgeordneten Wismut- und Gallium-Schichten fand SANDER<sup>7</sup> eine Wärmetönung von etwa der halben Schmelzwärme. Auch bei der Kristallisation amorpher Antimon-Schichten wird die halbe Schmelzwärme frei. Bei Kupferschichten findet man zwischen  $20$  und  $60^\circ \text{ K}$  eine Wärmetönung von  $216 \text{ cal/Mol}$ , das sind nur  $7\%$  der Schmelzwärme des Kupfers. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse an Wismut, Gallium und Antimon kristallisieren dann nach dem obigen Bilde etwa  $14\%$  der gesamten Schichtsubstanz zwischen  $20$  und  $60^\circ \text{ K}$  an die bereits vorhandenen Kristallite an. Daraus berechnet man, daß die bei  $20^\circ \text{ K}$  etwa  $30 \text{ \AA}$  großen Kristallite bis  $60^\circ \text{ K}$  auf etwa  $35 \text{ \AA}$  anwachsen. Das stimmt gut mit den oben erwähnten Ergebnissen von Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen überein.

Die vorliegenden Messungen an abschreckend kondensiertem Kupfer sollen nun mit Ergebnissen an Kupfer, das mit energiereichen Teilchen bestrahlt wurde, verglichen werden. Die an bestrahltem Kupfer gefundenen Fehlordnungsenergien und Widerstandsänderungen sind hundert- bis tausendmal kleiner als die bei abschreckend kondensierten Schichten gemessenen Werte. Um trotzdem einen Vergleich zu ermöglichen, wird der Quotient  $E/\Delta\rho$  aus den gemessenen Werten der Wärmetönung und der Restwiderstandsabnahme berechnet. Bei der Ausscheidung eines Gitterfehlers wird ein Energiebetrag frei, der gleich der Bildungsenergie dieser Fehlstelle ist. Gleichzeitig nimmt der

<sup>16</sup> HILSCH, R.: Z. Physik **138**, 432 (1954).

Restwiderstand um den Betrag des zusätzlichen Widerstandes der ausgeschiedenen Fehlstelle ab. Die gemessenen Werte der Fehlordnungsenergie und der Restwiderstandsabnahme sind also ein Maß für die Zahl der abgebauten Gitterfehler. Der Quotient  $E/\Delta\varrho$  aus beiden Größen ist dann unabhängig von der Konzentration und sollte für den Typ der ausgeschiedenen Fehlordnung charakteristisch sein. In Fig. 5 sind die  $E/\Delta\varrho$ -Werte für fünf verschiedene abschreckend kondensierte Kupferschichten in Abhängigkeit von der Aufwärmtemperatur aufgetragen. Im gesamten der Messung zugänglichen Bereich von 20 bis 60° K streuen die Meßpunkte nur wenig um den Wert  $1,9 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}^*$ .

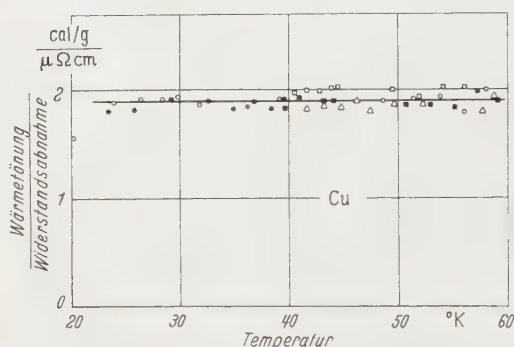


Fig. 5. Wärmetönung pro Restwiderstandsabnahme für fünf abschreckend kondensierte Kupferschichten

Das Verhalten der durch Bestrahlung mit energiereichen Teilchen erzeugten Fehlordnung ist vielfach untersucht worden. Nach den dabei entwickelten Vorstellungen werden in Kupfer durch Bestrahlung mit Elektronen von etwa 1 MeV Frenkel-Defekte gebildet, d. h. Gitterlücken und Zwischengitteratome in gleicher Zahl. MEECHAN und SOSIN<sup>17</sup> bestrahlten

Kupfer bei 10° K mit Elektronen von 1,2 MeV und fanden zwischen 20 und 60° K  $E/\Delta\varrho = 5,4 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$ . Dieser Wert sollte für Frenkel-Defekte charakteristisch sein. Auch bei Bestrahlung von Kupfer mit Deuteronen sollen im wesentlichen Frenkel-Defekte erzeugt werden. Jedoch ermittelte OVERHAUSER<sup>18</sup> an Kupfer, das bei 90° K mit Deuteronen von 12 MeV bestrahlt worden war,  $E/\Delta\varrho = 1,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$  im Gebiet von 120 bis 250° K. Die Meßergebnisse des Quotienten  $E/\Delta\varrho$  beim Ausschleichen von Frenkel-Defekten sind also noch widersprechend.

\* In der vorläufigen Mitteilung, MÖNCH, W.: Phys. Verh. **9**, 246 (1958), wurden nur die  $E/\Delta\varrho$ -Werte von 40 bis 60° K berücksichtigt. Bei den dort beschriebenen Versuchen erwärmte sich die zur Wärmetönungsmessung dienende Schicht während des Aufdampfens auf etwa 20° K. Dabei schieden sich in erhöhtem Maße Fehlstellen aus, so daß die Wärmeentwicklung erst bei 40° K einen konstanten Wert erreichte. Bei den neueren Messungen konnte eine Erwärmung der Schichten auf nur 16° K erzielt werden; die Wärmeentwicklung ist dann schon von 24° K an konstant (vgl. Fig. 4, oberes Teilbild).

<sup>17</sup> MEECHAN, C. J., u. A. SOSIN: Phys. Rev. **113**, 422 (1959).

<sup>18</sup> OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. **94**, 1551 (1954).

Auch die theoretischen Abschätzungen der Bildungsenergie und des Widerstandsbeitrages von Frenkel-Defekten geben noch sehr verschiedene Werte<sup>11, 19</sup>.

Während beim Ausheilen einzelatomarer Fehlstellen jeweils ein hoher Energiebetrag von einigen eV pro Atom frei wird, wird in abschreckend kondensierten Schichten beim Ankristallisieren der fehlgeordneten Atome nur die halbe Schmelzwärme gemessen, das sind 0,07 eV pro Atom. Auch die Widerstandsänderung ist dabei wesentlich geringer als beim Ausscheiden einzelatomarer Defekte, so daß in beiden Fällen der Quotient  $E/\Delta\varrho$  von gleicher Größenordnung ist. Dieser Quotient hängt also nur wenig empfindlich vom Typ der ausgeschiedenen Störung ab.

Aus diesen Gründen kann durch den Vergleich der  $E/\Delta\varrho$ -Werte eine Ausscheidung von atomaren Gitterfehlern auch für abschreckend kondensierte Schichten nicht ausgeschlossen werden. Wenn man Wärmetönung und Restwiderstandsabnahme der Schichten mit der Ausscheidung von Frenkel-Defekten deutet, so kann aus dem von TEWORDT<sup>19</sup> angegebenen Wert von 3,5 eV für die Bildungsenergie pro Frenkel-Defekt und der gemessenen Fehlordnungenergie von 216 cal/Mol die Konzentration der ausgeschiedenen Defekte berechnet werden. Es ergibt sich zwischen 20 und 60° K eine Ausscheidung von 0,3 Atom-% Frenkel-Defekten.

Die eingangs entwickelte Vorstellung der Ankristallisation stark fehlgeordneten Materials in abschreckend kondensierten Schichten legt einen Vergleich der vorliegenden Messungen mit Ergebnissen an neutronenbestrahltem Kupfer nahe. Im Gegensatz zur Elektronen- und Deuteronenbestrahlung entstehen bei Bestrahlung von Kupfer mit schnellen Neutronen kaum Frenkel-Defekte, sondern nach BRINKMAN<sup>20</sup> und SEEGER<sup>10</sup> Zonen hoher Fehlordnung, in denen eine flüssigkeitsähnliche Struktur vorliegt. Die Erholung im Tieftemperaturgebiet wird mit einer „Mikro-Rekristallisation“ in diesen Zonen hoher Fehlordnung beschrieben. Die Messungen von BLEWITT u. Mitarb. an Kupfer, das bei 10° K im Reaktor mit Neutronen bestrahlt worden war, ergaben zwischen 20 und 60° K eine Wärmetönung<sup>21</sup> von 0,2 cal/Mol und eine Restwiderstandsabnahme<sup>22</sup> von  $2 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm}$ . Daraus berechnet sich  $E/\Delta\varrho$  zu  $1,6 \frac{\text{cal}}{\text{g}} / \mu\Omega \text{ cm}$ . Die vorliegenden Messungen an abschreckend

<sup>19</sup> TEWORDT, L.: Phys. Rev. **109**, 61 (1958).

<sup>20</sup> BRINKMAN, J.A.: Amer. J. Phys. **24**, 246 (1956).

<sup>21</sup> BLEWITT, T.H.: Symposium on Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. Metals (London), Monograph and Rept. Ser. No. 23, S. 213 (1958).

<sup>22</sup> BLEWITT, T.H., R.R. COLTMAN, C.E. KLABUNDE u. T.S. NOGGLE: J. Appl. Phys. **28**, 639 (1957).

kondensierten Kupferschichten ergaben  $E/\Delta\varrho = 1,9 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$ . Beide Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Zum Schluß sei das Ergebnis dieser Arbeit kurz zusammengefaßt. Bei der Ausscheidung der Fehlordnung in abschreckend kondensierten Kupferschichten wird im Gebiet von 20 bis 60° K eine Wärmetönung von 216 cal/Mol gemessen. Gleichzeitig nimmt der spezifische Restwiderstand um 1,8  $\mu\Omega \text{ cm}$  ab. Die Erholung dieser Schichten wird in diesem Temperaturbereich durch ein Ankristallisieren von stark fehlgeordnetem Material an die beim Aufdampfen bereits entstandenen kleinen Kristallite beschrieben. An diesem Prozeß sind zwischen 20 und 60° K etwa 14% der gesamten Schichtsubstanz beteiligt. Jedes Atom gibt beim Ankristallisieren im Mittel etwa 0,07 eV ab. Der Quotient  $E/\Delta\varrho$  aus gemessener Fehlorderungsenergie und spezifischer Restwiderstandsabnahme ist von 20 bis 60° K konstant und hat den Wert  $1,9 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$ . Er stimmt gut mit dem an neutronenbestrahltem Kupfer gemessenen  $E/\Delta\varrho$ -Wert von  $1,6 \frac{\text{cal}}{\text{g}}/\mu\Omega \text{ cm}$  überein.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. R. HILSCH für die stete Förderung dieser Arbeit und viele anregende Diskussionen. Auch Herrn Professor Dr. W. BUCKEL danken wir für zahlreiche wertvolle Ratschläge. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch Bereitstellung von Geräten unterstützt.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

# Störungstheoretische Berechnung der Selbstenergie und der Masse des Polarons

Von

G. HÖHLER und A. MÜLLENSIEFEN

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. August 1959)

The perturbation theoretical results for the self-energy and the mass of the polaron are given in 4-th order. Even for a coupling strength usually assumed in NaCl ( $g^2 = 6$ ) the deviations from the values found in FEYNMAN'S variational approach are negligible. A remark concerning the approximation character of FEYNMAN'S method is made from the comparison of the expressions for the self-energy.

## 1. Einleitung

Wir gehen von dem Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \left( \mathfrak{B}' - \int \mathfrak{k} b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} d\mathfrak{k} \right)^2 + \int b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} d\mathfrak{k} - \frac{ig}{\pi \sqrt{2}} \int \frac{d\mathfrak{k}}{k} (b_{\mathfrak{k}} - b_{\mathfrak{k}}^+) \quad (1.1)$$

aus, der aus dem Hamilton-Operator des Polaronmodells<sup>1-4</sup> ( $u = \sqrt{2m\omega/\hbar}$ ,  $V$  = Normierungsvolumen)

$$H = \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} + \hbar\omega \sum b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} - i\hbar\omega \sqrt{\frac{4\pi}{uV}} g \sum \frac{1}{k} (b_{\mathfrak{k}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} - b_{\mathfrak{k}}^+ e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}) \quad (1.2)$$

entsteht, wenn man mit

$$S = e^{i(\mathfrak{B} - \sum \mathfrak{k} b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}})\mathfrak{r}} \quad (1.3)$$

unitär transformiert, sich auf den Unterraum der Eigenzustände des Wellenzahloperators

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{p}/\hbar + \sum \mathfrak{k} b_{\mathfrak{k}}^+ b_{\mathfrak{k}} \quad (1.4)$$

zum Eigenwert  $\mathfrak{B}'$  beschränkt, dimensionslose Variable einführt und von den Summen zu Integralen übergeht. Aus dem tiefsten Eigenwert  $E_0(g, W')$  von (1.1) mit dem Parameter  $W'$  folgen Selbstenergie  $E_0(g, 0)$  und Masse  $M$  des Polarons

$$E_0(g, W') = E_0(g, 0) + \frac{W'^2}{M/m} + \dots \quad (1.5)$$

<sup>1</sup> Vgl. die Berichte von FRÖHLICH, H., Adv. Physics **3**, 325 (1954).

<sup>2</sup> HAKEN, H., in: Halbleiterprobleme II. Braunschweig 1955.

<sup>3</sup> ALLCOCK, G. R.: Adv. Physics **5**, 412 (1956).

<sup>4</sup> PEKAR, S. I.: Fortschr. Phys. **1**, 367; **4**, 383 (1956).

## 2. Störungstheorie

Wir behandeln den zu  $g$  proportionalen Term in (1.1) als Störung. In zweiter Ordnung ergibt sich nach FRÖHLICH et al.<sup>5</sup>

$$E_0^{(2)}(g, W') = -g^2 + \left(1 - \frac{g^2}{6}\right) W'^2. \quad (2.1)$$

In der vierten Ordnung kommt hinzu

$$\left. \begin{aligned} & \frac{g^4}{4\pi^4} \iint \frac{(\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2) d\mathbf{f}_1 d\mathbf{f}_2}{k_1^2 k_2^2 (1 - k_1^2 - 2\mathbf{f}_1 \mathbf{B}')^2 (1 + k_2^2 - 2\mathbf{f}_2 \mathbf{B}')^2} - \\ & - \frac{g^4}{2\pi^4} \iint \frac{(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2)^2 d\mathbf{f}_1 d\mathbf{f}_2}{k_1^2 k_2^2 (1 + k_1^2 - 2\mathbf{f}_1 \mathbf{B}')^2 (1 + k_2^2 - 2\mathbf{f}_2 \mathbf{B}')^2 [2 + (\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2)^2 - 2(\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2) \mathbf{B}']} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

Die Integrale wurden über Reihenentwicklungen ausgewertet. Insgesamt ist die Energie bis zur vierten Ordnung in  $g$  und zur zweiten Ordnung in  $W'$

$$E_0^{(4)}(g, W') = -g^2 - 0,016g^4 + \left(1 - \frac{g^2}{6} + 0,0042g^4\right) W'^2. \quad (2.3)$$

In Fig. 1 und 2 haben wir Selbstenergie und Masse als Funktion der Kopplungsstärke dargestellt.

Wir zitieren noch das Ergebnis der Störungstheorie von der Seite der starken Kopplung her. Das asymptotische Verhalten wurde bereits von PEKAR aus der Vorstellung berechnet, daß das Elektron sich im Grundzustand eines Potentialtopfes befindet, den es selbst dadurch erzeugt hat, daß es den Kristall polarisiert<sup>1-4</sup>. Die bisher beste Lösung dieses self-consistent-field-Problems ergibt

$$E_0 = -0,1088g^4 \quad (2.4)$$

während die Ersetzung des komplizierten Potentials durch eine Parabel auf

$$E_0 = -\frac{1}{3\pi}g^4 = -0,1060g^4. \quad (2.5)$$

führt. Die adiabatische Störungstheorie<sup>6,7</sup> ist eine systematische Entwicklung nach fallenden Potenzen von  $g^4$ , die mit PEKARS Ergebnis beginnt. Bisher wurde nur noch der zweite Term berechnet. Die Auswertung in der Parabelnäherung<sup>8</sup> ergab  $-3/2 - 3 \ln 2$ , so daß wir nun analog zu

<sup>5</sup> FRÖHLICH, H., H. PELZER u. S. ZIENAU: Phil. Mag. **41**, 221 (1950).

<sup>6</sup> BOGOLJUBOV, N.N.: Ukrain. Mat. Zhurn. **2**, 3 (1950).

<sup>7</sup> TJABLIKOV, S.W.: Abhandl. Sow. Phys. **4**, 54 (1954) (Deutsche Übers. aus Zhurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 377 (1951).

<sup>8</sup> ALLCOCK, G.R.<sup>3</sup>, u. A. MÜLLENSIEFEN, Diplomarbeit Göttingen. Nach ALLCOCK enthält <sup>6</sup> wahrscheinlich einen Rechenfehler und es sollte  $-3/4$  an Stelle von  $-3/2$  heißen. — Der zweite  $g^0$ -Beitrag kann mit viel geringerer Mühe aus einer andern Form der Störungsentwicklung hergeleitet werden (G. HÖHLER, Nuovo Cim. **2**, 691 (1955)], für den ersteren müßte man dann allerdings eine teilweise Aufsummation der höheren Ordnungen durchführen.

(2.3) auch die ersten beiden Terme der Entwicklung bei starker Kopplung angeben können.

$$E_0(g, 0) = -0,1088 g^4 - \left(\frac{3}{2} + 3 \ln 2\right) g^0 \pm \dots \quad (2.6)$$

Für die Masse ist nur der erste Term der Entwicklung bekannt. Er lautet

$$\frac{M}{m} = 0,0208 g^8 \quad (2.7)$$

mit PEKARS bester Lösung und

$$\frac{M}{m} = \frac{16}{81\pi^2} g^8 = 0,0200 g^8 \quad (2.8)$$

in der Parabelnäherung.

### 3. Vergleich mit den Ergebnissen der Variationsmethode von FEYNMAN

FEYNMAN<sup>9</sup> hat in seinem ursprünglich zur Herleitung der Quantenelektrodynamik entwickelten „path-integral“-Formalismus eine Variationsmethode angegeben, die noch nicht vollständig in die Sprache der konventionellen Feldtheorie übertragen werden konnte. In Fig. 1 und 2 haben wir neben den störungstheoretischen Ergebnissen auch die von SCHULTZ<sup>10</sup> berechneten Resultate der Feynmanschen Methode eingetragen. Es ist bemerkenswert, daß man bei der Selbstenergie (Fig. 1) ziemlich genau auf die Feynmansche Kurve kommt, wenn man versucht, einen stetigen Übergang zwischen den beiden störungstheoretischen Entwicklungen herzustellen. Am weitesten von den beiden Grenzfällen schwacher und starker Kopplung entfernt ist offenbar die Umgebung von  $g^2 = 9$ , selbst hier sind aber die zweiten Terme der beiden Entwicklungen (2.3), (2.6) für die Selbstenergie nur 15 bzw. 30 % des Gesamtwertes.

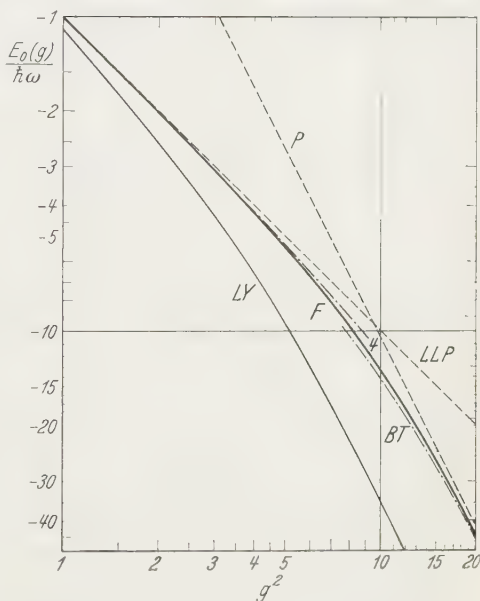


Fig. 1. Energie des Grundzustandes als Funktion der Kopplungsstärke. *F* FEYNMAN'S Theorie nach SCHULTZ. *P* PEKARS Theorie (2.4). *BT* BOGOLJUBOV-TJABLIKOV (2.6). *LLP* LEE, LOW, PINES und 2. Ordnung der Störungstheorie (2.1). *4* Störungstheorie bis zur 4. Ordnung.

*LY* LIEB und YAMAZAKI

<sup>9</sup> FEYNMAN, R.P.: Phys. Rev. **97**, 660 (1955).

<sup>10</sup> Wir danken Herrn Dr. T. D. SCHULTZ für die Übersendung seiner Dissertation (Quart. Progr. Report No. **21**, M.I.T. 1956).

Bei der Masse ist der zweite Term der Entwicklung nach fallenden Potenzen leider noch nicht bekannt. Obwohl sie sonst viel empfindlicher ist als die Selbstenergie, sehen wir in Fig. 2. daß die Übereinstimmung unseres Ergebnisses mit dem der Feynmanschen Theorie bis zur Kopplungsstärke  $g^2 = 6,5$  recht gut ist.

Genaue Angaben über die Kopplungskonstante in bestimmten polaren Kristallen können gegenwärtig nicht gemacht werden, weil über die

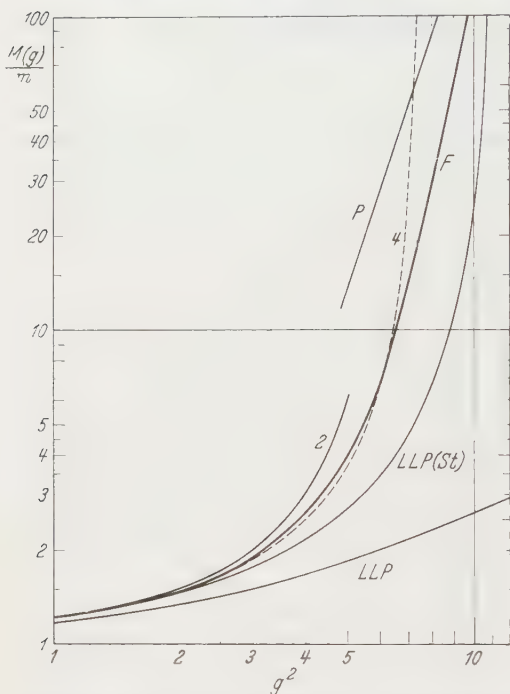


Fig. 2. Masse des Polarons als Funktion der Kopplungsstärke. *F* FEYNMANS Theorie nach SCHULTZ. *P* PEKARS Theorie (2.7). *LLP* LEE, LOW, PINES  $M/m = 1 + g^2/6$ . *LLP(St)* Störungstheorie von LEE, LOW, PINES (4.2). *2* Störungstheorie 2. Ordnung (2.1). *4* Störungstheorie 4. Ordnung (2.3)

die elektronische Leitfähigkeit interessante Bereich im wesentlichen noch vom Grenzfall der schwachen Kopplung her zugänglich ist und mit ihm enger verwandt ist als der in der adiabatischen Theorie als Ausgangspunkt gewählte Grenzfall starker Kopplung.

Nun vergleichen wir noch die ersten Terme der Entwicklung des Feynmanschen Ergebnisses mit den störungstheoretischen Entwicklungen. Dabei ergeben sich einige Abänderungen und Ergänzungen gegenüber dem entsprechenden Vergleich in FEYNMANs Arbeit.

aus der Bänderstruktur folgende effektive Masse des Elektrons im starren Gitter nur wenig bekannt ist<sup>1-4</sup>. FRÖHLICH hat für das stark polare NaCl den Wert  $g^2 = 6$  angenommen. Jedenfalls liegt zumindest ein großer Teil der polaren Kristalle in demjenigen Bereich der Kopplungsstärke, in dem die Störungstheorie vierter Ordnung praktisch dieselben Werte für Selbstenergie und Masse liefert wie die einen viel größeren Aufwand erfordernde Feynmansche Theorie. Natürlich kann es sein, daß bei anderen Eigenschaften größere Unterschiede herauskommen und daß die exakte Lösung bei  $g^2 = 6$  von beiden abweicht. Man darf aber unser Resultat doch wohl als Argument dafür ansehen, daß der für

Bei starker Kopplung findet FEYNMAN genau die zur Parabelnäherung gehörenden Pekarschen Werte (2.5) und (2.8). Der  $g^0$ -Term stimmt mit dem in (2.6) überein, falls ALLCOCKS Vermutung<sup>8</sup> zutrifft, sonst ist er um  $3/4$  zu groß.

Bei schwacher Kopplung findet FEYNMAN

$$E_0 = -g^2 - \frac{1}{81}g^4 = -g^2 - 0,0123g^4 \quad (3.1)$$

$$\frac{M}{m} = 1 + \frac{g^2}{6} + 0,0250g^4. \quad (3.2)$$

Die entsprechende Entwicklung der Masse nach (2.3) beginnt

$$\frac{M}{m} = 1 + \frac{g^2}{6} + 0,0236g^4. \quad (3.3)$$

Der Unterschied zwischen (3.1) und (2.3) gibt einen Hinweis auf den Näherungscharakter der Feynmanschen Methode. Der richtige  $g^4$ -Koeffizient 0,016 ist um mehr als 20% höher als der in (3.1). Zu ihm gehört der gestörte Zustand zweiter Ordnung (nicht normiert)

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)} = & \left\{ 1 + \int f(k) b_{\mathbf{k}}^+ d\mathbf{k} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \iint f(k_1) f(k_2) \frac{2 + k_1^2 + k_2^2}{2 + k_1^2 + k_2^2 + 2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)} b_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \right\} \Phi_0 \quad (3.4) \\ f(k) = & \frac{g}{i\pi} \frac{1}{2} \frac{1}{k(1+k^2)} \end{aligned}$$

Wenn wir nach Potenzen von  $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$  entwickeln und uns mit den ersten beiden Termen begnügen, so bedeutet das eine Beschränkung auf ein  $s$ -Wellenpaket und korrelierte  $p$ -Wellen. Der Zustand

$$\Phi = \left\{ 1 + \int f(k) b_{\mathbf{k}}^+ d\mathbf{k} + \frac{1}{2} \iint f(k_1) f(k_2) \left[ 1 - \frac{2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)}{k_1^2 + k_2^2} \right] b_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \right\} \Phi_0 \quad (3.5)$$

tritt auch in der Störungstheorie von HAGA<sup>11</sup> und der „small oscillation theory“ von GROSS<sup>12</sup> auf<sup>13</sup>. Das Weglassen der anderen Korrelationen und der höheren Kugelwellen führt zu der Verschlechterung des  $g^4$ -Koeffizienten von 0,016 auf 0,0126. Die Energie ändert sich nur noch wenig, wenn auch die Korrelationen zwischen den  $p$ -Wellen noch weggelassen werden, der Zustand also auf den Tomonaga-Typ reduziert wird, wobei je ein Wellenpaket für  $s$ - und für  $p$ -Wellen Verwendung findet

$$\begin{aligned} \Phi = & \left\{ 1 + \int f(k) b_{\mathbf{k}}^+ d\mathbf{k} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \iint \left[ f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) + \frac{24g^2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)}{\pi^2 k_1(k_1^2 + 5k_1^2 + 4)k_2(k_2^2 + 5k_2^2 + 4)} \right] d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \right\} \Phi_0. \quad (3.6) \end{aligned}$$

<sup>11</sup> HAGA, E.: Progr. Theor. Phys. **11**, 449 (1954).

<sup>12</sup> GROSS, E.P.: Phys. Rev. **100**, 1571 (1959).

<sup>13</sup> HÖHLER, G.: Z. Physik **146**, 571 (1956).

Das ist aber gerade das Ergebnis der Variationsmethode von LEE und PINES<sup>13,14</sup>, das bis zum  $g^4$ -Term genau dieselbe Selbstenergie liefert wie das Verfahren von FEYNMAN.

Man darf hoffen, daß die numerische Übereinstimmung nicht zufällig ist, sondern daß die Feynmansche Methode in engem Zusammenhang mit einer Verallgemeinerung des Ansatzes von LEE und PINES steht, bei der die zur Erreichung des richtigen Verhaltens bei starker Kopplung notwendigen Korrelationen<sup>15</sup> hinzugefügt worden sind. Im Rahmen unserer Variationsmethode<sup>8,13,15,16</sup> gibt es einen naheliegenden Ansatz, der diese Forderung erfüllt

$$F(k, R) = f(k) e^{i(\mathfrak{f}\mathfrak{R})\xi} + i(\mathfrak{f}\mathfrak{R}) g(k) e^{i(\mathfrak{f}\mathfrak{R})\eta}. \quad (3.7)$$

Die Energie ist sicher nicht höher als

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= -g^2 - 0,0123 g^4 \dots \\ E_0 &= -0,1088 g^4 - 0,5 \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

weil für eine spezielle Wahl der Variationsparameter  $\xi$ ,  $\eta$  und der Funktionen  $f(k)$ ,  $g(k)$  die in (3.7) genannten Werte erreicht werden. Ein Ansatz dieses Typs sollte auch unser Ergebnis für die Masse wesentlich verbessern. Wir werden an anderer Stelle darauf zurückkommen.

#### 4. Vergleich mit anderen Ergebnissen

LEE, LOW und PINES haben an ihr Variationsverfahren eine Störungsrechnung angeschlossen<sup>17</sup>, die auch direkt von (1.1) ausgehend formulierbar ist. Sie entspricht bei  $W' = 0$  der Abspaltung von

$$\left. \begin{aligned} &(\int \mathfrak{f} c_{\mathfrak{f}}^{\dagger} c_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f})^2 + \int c_{\mathfrak{f}}^{\dagger} c_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f} - g^2 \\ c_{\mathfrak{f}} &= b_{\mathfrak{f}} + \frac{i g}{\pi |2} \frac{1}{k(1+k^2)} \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

als ungestörtem Anteil. In der zweiten Ordnung treten ähnliche Integrale wie in (2.2) auf. Wenn man einen in<sup>17</sup> fehlenden Faktor 2 ergänzt und unsere Auswertung der Integrale zugrundelegt, lautet die Energie in zweiter Ordnung

$$E_0(g, W') = -g^2 - 0,016 g^4 + \left( \frac{1}{1 + \frac{g^2}{6}} - \frac{0,024 g^4}{\left(1 + \frac{g^2}{6}\right)^2} \right) W'^2. \quad (4.2)$$

Die Selbstenergie stimmt mit (2.3) überein, die in Fig. 2 eingezeichnete Masse weicht schon von  $g^2 = 2,2$  an in wachsendem Maße von der Feynmanschen Kurve ab.

<sup>14</sup> LEE, T.D., u. D. PINES: Phys. Rev. **98**, 414 (1955).

<sup>15</sup> HÖHLER, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955).

<sup>16</sup> HÖHLER, G.: Z. Physik **146**, 372 (1956).

<sup>17</sup> LEE, T.D., F. LOW u. D. PINES: Phys. Rev. **90**, 297 (1953).

Es gibt noch eine dritte Möglichkeit, von (1.1) ausgehend eine Störungstheorie zu machen und zwar mit dem Störterm

$$\int (\xi_1 \xi_2) b_{\xi_1}^+ b_{\xi_2}^+ b_{\xi_1} b_{\xi_2} d\xi_1 d\xi_2 \quad (4.3)$$

der den Korrelationsanteil der Rückstoßenergie darstellt<sup>11</sup>. Energie und Zustandsvektor des ungestörten Grundzustandes stimmen mit (4.1) überein, aber die angeregten Zustände sind verschieden. Diese Aufspaltung ist noch ungünstiger, denn (2.1) folgt zwar schon in 0. Ordnung, aber das Ergebnis 2. Ordnung<sup>18</sup>

$$\left. \begin{aligned} E_0^{(2)}(g, W') &= -g^2 - \frac{2}{3} \left( \frac{1}{8} - \frac{1}{3\pi} \right) g^4 + \\ &\quad + \left( 1 - \frac{g^2}{6} + \frac{g^4}{36} - \frac{3\pi-8}{18\pi} g^4 - \frac{1}{6^3} g^6 \right) W'^2 \\ &= -g^2 - 0,0126 g^4 + \\ &\quad + \left( 1 - \frac{g^2}{6} + 0,00258 g^4 - 0,0046 g^6 \right) W'^2 \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

hat einen schlechteren Koeffizienten von  $g^4$  in der Selbstenergie und die Masse geht schon bei  $g^2=4,25$  nach unendlich.

LIEB und YAMAZAKI<sup>19</sup> haben eine untere Schranke für die Selbstenergie berechnet, die wir auch in Fig. 1 eingetragen haben.

### Zusammenfassung

Die Störungsrechnung mit dem Kopplungsterm als Störung stimmt in dem für die Anwendungen wichtigen Bereich  $g^2 < 6,5$  gut mit den Feynmanschen Resultaten für Selbstenergie und Masse des Polarons überein. Die kleinen Abweichungen geben Hinweise auf den Näherungscharakter der Feynmanschen Methode und auf einen für alle Kopplungsstärken guten Variationsansatz. Andere störungstheoretische Entwicklungen für schwache Kopplung biegen schon bei wesentlich kleineren Werten der Kopplungsstärke von dem nach der Feynmanschen Theorie berechneten Verlauf für  $M(g)$  ab.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine finanzielle Unterstützung.

<sup>18</sup> Die Selbstenergie wurde von HAGA<sup>11</sup> berechnet, die Masse von A. MÜLLENSIEFEN (Diplomarbeit Göttingen).

<sup>19</sup> LIEB, E.H., u. K. YAMAZAKI: Phys. Rev. **112**, 728 (1958).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten \***

Von

JÖRG HASSE

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

By condensation of metals from the vapour onto a cooled substrate an especially high degree of disorder can be frozen in. Such strongly disordered films show essential changes of their properties. This paper deals with optical studies of such films of Bi, Ga, Sn and Ag. Reflectivity and transmission and their changes during annealing are measured in the spectral range from 0,25 to 4 microns. There is reasonable agreement with results of other measurements e.g. Hall-voltage, electrical resistance and electron diffraction. Optical constants and their changes during annealing are calculated in the range from 0,8 to 4 microns by approximation formulas. The high disorder produces similar anomalies of the optical constants as observed so far at extremely thin films. Concentrations and collision frequencies of free electrons are determined by means of the Drude theory. These values, obtained by a purely optical method are compared to results of electrical measurements and show satisfactory agreement.

### **1. Einleitung**

Die physikalischen Eigenschaften fester Körper werden in hohem Maße vom Aufbau ihres Gitters bestimmt. Störungen in der Gitterstruktur können schon in sehr geringer Konzentration zu erheblichen Veränderungen vieler Eigenschaften führen. Die Erforschung fehlgeordneter Gitter ist daher zu einer wichtigen Aufgabe der Festkörperphysik geworden.

Durch die Methode der abschreckenden Kondensation<sup>1</sup> gelingt es, in dünnen Schichten einen besonders hohen Grad von Fehlordnung einzufrieren. Dazu werden die Substanzen aus der Dampfphase auf gekühlte Unterlagen kondensiert. Beim Erwärmen scheidet sich ein von der erreichten Temperatur abhängiger Anteil an Gitterstörungen wieder aus. Man kann dadurch an der gleichen Schicht verschiedene Fehlstellenkonzentrationen nacheinander einstellen und deren Einfluß auf die zu messenden Größen verfolgen.

\* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung 1958 in Essen berichtet. [Phys. Verh. 9, 246 (1958)].

<sup>1</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik 132, 420 (1952).

An solchen stark gestörten Schichten ist in mehreren Arbeiten der elektrische Widerstand<sup>2,3</sup>, die Supraleitung, der Hall-Effekt<sup>4</sup>, die Fehlordnungsenergie<sup>5</sup> und die kristalline Struktur<sup>6</sup> eingehend untersucht und mit den Eigenschaften ausgetemperter Schichten verglichen worden. Optische Messungen über den gestörten Zustand liegen fast nur über Nichtmetalle vor<sup>7,8</sup>, da diese sich wegen ihrer übersichtlicheren Absorptionsspektren meist besser deuten lassen. Im Laufe der vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen auf das optische Verhalten von fehlgeordneten Metallen ausgedehnt werden, über das es bislang lediglich von SUHRMANN u. Mitarb.<sup>9,10</sup> einige auf das Reflexionsvermögen beschränkte Messungen gibt.

Die Auswahl der Metalle erfolgt gemäß den bisher erzielten Ergebnissen, nach denen besonders bei Wismut und Gallium starke Änderungen zu erwarten sind. Die abschreckende Kondensation ermöglicht es hier, neue, zum Teil amorphe \* Modifikationen mit völlig veränderten Eigenschaften zu stabilisieren. Beim Erwärmen der Schichten erfolgen Umwandlungen in normale kristalline Formen innerhalb sehr enger Temperaturbereiche. Ähnliches gelingt auch bei Zinn, wenn man zur Behinderung der Kristallisation einen Anteil von z.B. mehreren Atomprozenten Kupfer zusetzt. Neben diesen Metallen, die sehr auffällige Veränderungen zeigen, wird auch das Silber in die folgenden Untersuchungen mit einbezogen. Im Gegensatz zu den drei ersten Metallen liegen über die optischen Eigenschaften des Silbers im ungestörten Zustand eine ganze Reihe von Veröffentlichungen vor<sup>11-13</sup>, so daß es besonders gute Vergleichsmöglichkeiten bietet.

Im folgenden soll nun versucht werden, aus Reflexions-, Durchlässigkeits- und Schichtdickenmessungen einen Überblick über das optische Verhalten der vier Metalle im Bereich von 0,25 bis 4,0  $\mu$  zu gewinnen. Soweit möglich, werden auch die optischen Konstanten berechnet und die Ergebnisse im Zusammenhang mit den oben erwähnten Arbeiten diskutiert.

\* Im Sinne von röntgenamorph.

<sup>2</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

<sup>3</sup> NIEBUHR, J.: Z. Physik **132**, 468 (1952).

<sup>4</sup> BUCKEL, W.: Z. Physik **154**, 474 (1959).

<sup>5</sup> SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).

<sup>6</sup> BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

<sup>7</sup> FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

<sup>8</sup> MARTIENSSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).

<sup>9</sup> SUHRMANN, R., u. G. BARTH: Z. Physik **103**, 133 (1936).

<sup>10</sup> SUHRMANN, R., u. W. BERNDT: Z. Physik **115**, 17 (1940).

<sup>11</sup> KRAUTKRÄMER, J.: Ann. d. Phys. **32**, 537 (1938).

<sup>12</sup> GOOS, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936).

<sup>13</sup> MURMANN, H.: Z. Physik **80**, 161 (1933).

## 2. Meßverfahren

Das Verhalten einer Metallschicht gegenüber elektromagnetischer Strahlung wird allgemein durch den komplexen Brechungsindex  $\bar{n} = n - ik$  charakterisiert. Zur Bestimmung dieser Größe sind zwei unabhängige Messungen erforderlich, die sich auf sehr viele verschiedene Weisen durchführen lassen<sup>14</sup>. Im wesentlichen gibt es drei Gruppen von Meßmethoden. Die erste Gruppe enthält diejenigen Verfahren, die eine Analyse des Polarisationszustandes des reflektierten oder durchgelassenen Lichtes benutzen. In der zweiten Gruppe werden statt dessen die entsprechenden Intensitäten zur  $n, k$ -Bestimmung verwandt, während die letzte Gruppe die interferometrischen Methoden umfaßt.

Wegen der erforderlichen tiefen Temperaturen müssen die Schichten in einem Vakuumkühltopf hergestellt und anschließend im gleichen Gefäß ausgemessen werden. Alle die Verfahren, für die eine Winkelmessung notwendig ist, sind deshalb nur schwierig durchzuführen. Außerdem wird ein Wellenlängenbereich benutzt, der sich vom ultraviolett bis ins infrarote Spektralgebiet erstreckt. Daher scheiden auch interferometrische und Polarisations-Methoden aus, da diese sich ohne besonderen experimentellen Aufwand auf das sichtbare Spektralgebiet beschränken.

Als unter den gegebenen Voraussetzungen günstigstes Verfahren wird die Messung der reflektierten und durchgelassenen Intensität benutzt, ergänzt durch eine davon unabhängige Schichtdickenbestimmung. Die unmittelbare Anschaulichkeit der Meßgrößen ermöglicht dabei schon eine qualitative Deutung der Ergebnisse. Ein Nachteil ist hierbei die schwierige Berechnung der optischen Konstanten. Auf die damit zusammenhängenden Fragen wird im Kapitel 6 näher eingegangen.

## 3. Experimentelles

Der experimentelle Aufbau besteht aus einer Kälteapparatur zur Herstellung der Schichten und der zur Messung erforderlichen optischen Anordnung.

Die hier benutzte Kälteapparatur für den Temperaturbereich von 12 °K bis 350 °K ist im wesentlichen schon von R. KAISER<sup>15</sup> beschrieben worden. Sie enthält in einem äußeren Metallgefäß, in das zwei Quarzfenster eingekittet sind, drei konzentrisch angeordnete Behälter für die Kühlmittel. Der innerste Behälter trägt an seinem Boden einen Rahmen, auf dem ein durch Kugeln gelagerter Schlitten verschiebbar angeordnet ist. Auf diesem Schlitten ist neben einem Kohlewiderstand

<sup>14</sup> MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 206. Stuttgart 1950.

<sup>15</sup> KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

zur Temperaturmessung eine kristalline Quarzplatte als Schichtträger befestigt. Mittels einer Vakuumdurchführung läßt sich der Schlitten von außen verschieben. Eine eng anliegende Blende hält unerwünschtes Streulicht weitgehend zurück, was für die Messung kleiner Durchlässigkeiten wichtig ist. Für den Wärmekontakt zwischen dem Schlitten und dem festen Rahmen sorgt ein flexibles Silberband<sup>7</sup>. Zur Abhaltung von Wärmestrahlung und kondensierbaren Restgasen ist der Innenteil von zwei konzentrischen, mit den Kühlbehältern verschraubten Schutzschilden umschlossen, die nur die zum Messen erforderlichen Öffnungen enthalten. Die Bedampfung der Quarzplatte erfolgt mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von etwa  $50 \text{ \AA/sec}$  durch einen eingebauten Ofen. Dieser enthält als Aufdampfquelle ein schmales Wolframband, das vor jeder Messung sorgfältig ausgeheizt wird. Die ganze Anlage wird durch eine Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. Der Restgasdruck bleibt auch während der Verdampfung unter  $10^{-6}$  Torr.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt nach dem Verfahren von TOLANSKY<sup>16</sup>. Dazu muß die Quarzplatte nach der Messung herausgenommen und mit einer undurchlässigen Silberschicht bedampft werden. Mittels einer halbdurchlässigen Platte wird sodann ein Interferenzstreifensystem erzeugt, in dem die Schichtbegrenzung durch eine Streifenverschiebung sichtbar wird. Durch Ausmessen dieser Stufe läßt sich die Schichtdicke bis  $150 \text{ \AA}$  herab mit einer Genauigkeit von 10% bestimmen.

Die optische Anordnung ist in Fig. 1 skizziert. Als Lichtquelle dient ein Leiss-Doppelmonochromator mit LiF-Prismen in Verbindung mit einem Nernst-Stift bzw. einer Wolframlampe. Für Wellenlängen unterhalb  $0,35 \mu$  steht ein Zeiss-Monochromator mit Wasserstofflampe zur Verfügung. Zur Abbildung werden ausschließlich Spiegel benutzt, so daß die Justierung über den ganzen Wellenlängenbereich erhalten bleibt.

Der Austrittsspalt des Monochromators wird auf die Schicht abgebildet. Der Einfallswinkel bleibt dabei unter Berücksichtigung der

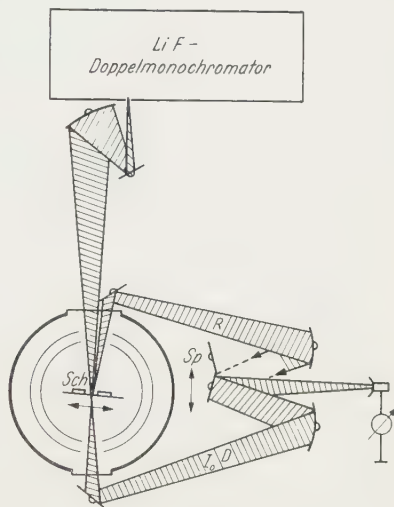


Fig. 1. Optische Anordnung zur Messung von Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit. *Sch* verschiebbarer Schichtträger am inneren Kühlbehälter; *Sp* verschiebbares Hilfsspiegelpaar. *R*, *I*, *D* bezeichnen die Wege des reflektierten, einfallenden und durchgelassenen Lichtes

<sup>16</sup> TOLANSKY, S.: Nature, Lond. **152**, 722 (1943).

Bündelöffnung kleiner als  $5^\circ$ . Es kann daher noch mit senkrechtem Einfall gerechnet werden. An der Schicht wird das Bündel in einen reflektierten und einen durchgelassenen Anteil aufgeteilt, die beide bis zur Abbildung auf den Empfänger eine völlig symmetrische Anordnung von Hilfsspiegeln durchlaufen. Durch Verschieben des Schlittens im Kühltopf läßt man das Bündel nacheinander durch die leere Blende und durch die Schicht fallen. Man erhält damit die auffallende Intensität  $I_0$  und die von der Schicht durchgelassene Intensität  $D_s$ . Verschiebt man anschließend das Spiegelpaar  $S_p$ , so gelangt statt der durchgelassenen die reflektierte Intensität  $R_s$  zum Empfänger. Bei paarweise gleichen Eigenschaften der entsprechenden Spiegel werden reflektierter und durchgelassener Anteil um den gleichen, durch die Reflexionseigenschaften der Spiegel bestimmten Faktor geschwächt. Wenn man nun die gesuchten Verhältnisse Reflexionsvermögen  $R = R_s/I_0$  und Durchlässigkeitsvermögen  $D = D_s/I_0$  bildet, fallen diese Faktoren heraus. Auf diese Weise vermeidet man die Benutzung eines geeichten Bezugsspiegels und kann mit fest eingebautem Empfänger arbeiten. Die hierfür wichtige Gleichheit je zweier Spiegel wurde durch gleichzeitige Herstellung erreicht und öfter durch gegenseitiges Austauschen der Spiegel überprüft. Für einige Wellenlängen im Infraroten können Absorptionen in der Quarzunterlage auftreten. Durch Differenzmessungen gegen die leere Platte wird dieser Fehler eliminiert. Als Empfänger dient für das langwellige Gebiet ein Bolometer für Wechsellicht mit zugehörigem Anzeigeverstärker, für das kurzwellige die Multiplier-Anordnung vom Zeiss-Monochromator M 4 Q.

Der mittlere Fehler für die Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen liegt bei etwa 1%. Die Ergebnisse an verschiedenen Schichten im gleichen Wellenbereich schwanken um etwa 5%. Für jede Substanz wird hier von mehreren Meßreihen jeweils eine wiedergegeben.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von SENNET und SCOTT<sup>17</sup> zeigen den Einfluß von Aufdampfgeschwindigkeit und Dicke auf die Struktur von Metallschichten. Um eine gleichmäßige Massenbelegung zu erhalten, ist es danach günstig, beide möglichst groß zu wählen. Die obere Grenzdicke, bei der noch Durchlässigkeitsmessungen im langwelligen Gebiet möglich sind, liegt bei etwa 400 Å. Für die folgenden Messungen wird daher der Dickenbereich von 200 bis 300 Å eingehalten.

#### 4. Ergebnisse

Aus den zu Beginn erwähnten Arbeiten ist bekannt, daß Wismut besonders interessante Eigenschaften aufweist. Im amorphen Zustand wird es — im Gegensatz zum normalen Zustand — supraleitend und hat

<sup>17</sup> SENNET, R. S., u. G. D. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 (1950).

einen sehr kleinen Restwiderstand. Bei etwa  $20^\circ\text{K}$  genügt die Temperaturbewegung, um die Störungen auszuschneiden. Man erhält dann das normale Wismut. Daß sich diese Umwandlung auch optisch bemerkbar macht, fand schon ZAVARITSKY<sup>18</sup>, der dabei einen Farbumschlag beobachtete.

In Fig. 2 ist das Ergebnis der Messungen an Wismut dargestellt. Aufgetragen ist im linken Bild das Reflexionsvermögen, im rechten die Durchlässigkeit, bezogen auf die einfallende Intensität, beides über der

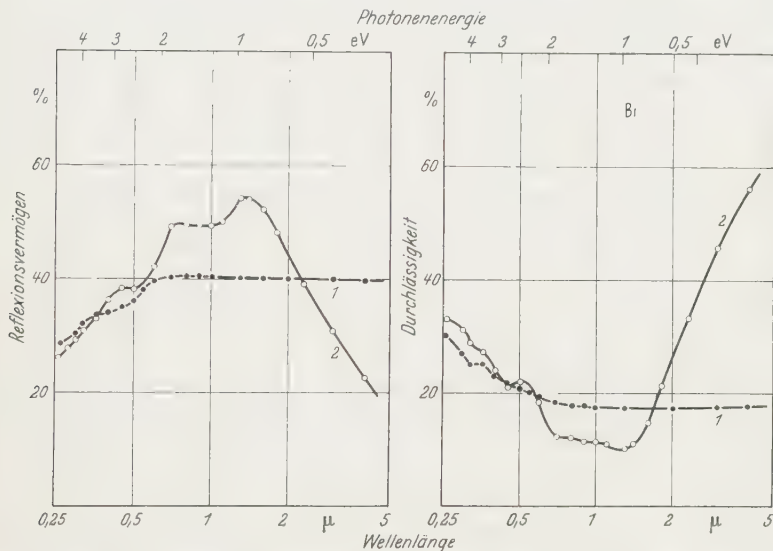


Fig. 2. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Wismut-Schicht von  $200 \text{ \AA}$  Dicke. Kurven 1 nach dem Aufdampfen gemessen bei  $12^\circ\text{K}$ . Kurven 2 nach Tempern bis  $90^\circ\text{K}$  gemessen bei  $20^\circ\text{K}$

Wellenlänge im logarithmischen Maßstab. Die Kurven 1 (schwarze Meßpunkte) sind unmittelbar nach dem Aufdampfen bei  $12^\circ\text{K}$  gemessen worden. Sie geben also das optische Verhalten des Wismut im amorphen Zustand wieder. Beide Kurven erreichen schon am Anfang des sichtbaren Gebietes einen konstanten Wert, den sie für alle längeren Wellen beibehalten. Diesem horizontalen, strukturlosen Verlauf entspricht die metallisch graue Farbe der Schicht.

Nach Erwärmen auf Temperaturen über  $20^\circ\text{K}$  mißt man einen ganz anderen Verlauf, dargestellt durch die hellen Meßpunkte (Kurven 2). Zunächst erkennt man im Sichtbaren einen Anstieg des Reflexionsvermögens, der die Verfärbung der Schicht erklärt. Ins Infrarote hinein setzt er sich fort und erreicht dort ein Maximum<sup>19</sup>. Dem Anstieg unterlagert sind zwei kleine Maxima, die sich als gut reproduzierbar erweisen.

<sup>18</sup> ZAVARITSKY, N.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **86**, 687 (1952).

<sup>19</sup> SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, S. 656. New York 1940.

Mit weiter wachsender Wellenlänge fällt das Reflexionsvermögen stark ab, um schließlich bei entsprechend steigender Durchlässigkeit unter die Werte des gestörten Zustandes zu sinken. Die bereits erwähnten Reflexionsmessungen von SUHRMANN und BARTH<sup>9</sup> erstrecken sich nicht auf die stark gestörte Form und nicht auf das infrarote Spektralgebiet, stimmen aber im übrigen mit dem hier gefundenen Verlauf überein.

Ähnliche Umwandlungen wie am Wismut sind auch am Gallium gefunden worden. Als Beispiel, an dem solche Umwandlungen sichtbar werden, sei hier eine Widerstandsmessung aus einer Arbeit von BAUMANN<sup>20</sup> wiedergegeben (Fig. 3). Unmittelbar nach dem Aufdampfen

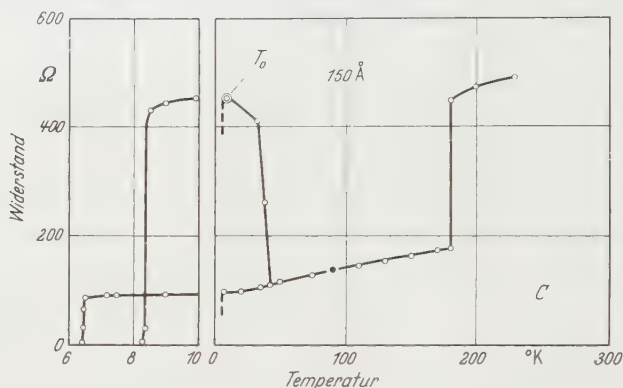


Fig. 3. Verhalten des elektrischen Widerstandes einer Gallium-Schicht von etwa 150 Å Dicke. Aufdampftemperatur 10 °K. (Nach F. BAUMANN<sup>20</sup>)

entsteht die Schicht in einem sehr schlechten Ordnungszustand, zu dem ein hoher Restwiderstand gehört. Nach einem scharfen Widerstandsabfall, der das Ausscheiden von Störungen anzeigt, liegt Gallium in einer neuen Gitterform vor, die bis über 100 °K bestehen bleibt. Der bei weiterem Erwärmen auftretende Widerstandsanstieg ist mit einer zweiten Umwandlung verbunden, die auf das normale Gitter führt. Die Temperatur, bei der diese Änderungen stattfinden, hängt dabei stark von der Schichtdicke ab.

Die zugehörigen Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen sind in Fig. 4 dargestellt. Ähnlich wie beim Wismut zeigen die zum amorphen Zustand gehörigen Kurven 1 einen flachen, strukturlosen Anstieg bzw. Abfall, der hier erst an der langwelligen Grenze einen konstanten Wert erreicht. Beim Erwärmen der Schicht macht sich bei etwa 55 °K eine sprunghafte Änderung der optischen Eigenschaften bemerkbar (Kurve 2). Dabei übersteigt das Reflexionsvermögen oberhalb von  $2\mu$  die Werte der gestörten Form erheblich, während die Durchlässigkeit noch unter diese absinkt. Zwischen 0,6 und  $2\mu$  findet man schwach

<sup>20</sup> BAUMANN, F.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **15**, 285 (1956).

ausgeprägte Selektivitäten, während sich im kurzwelligen kaum etwas ändert.

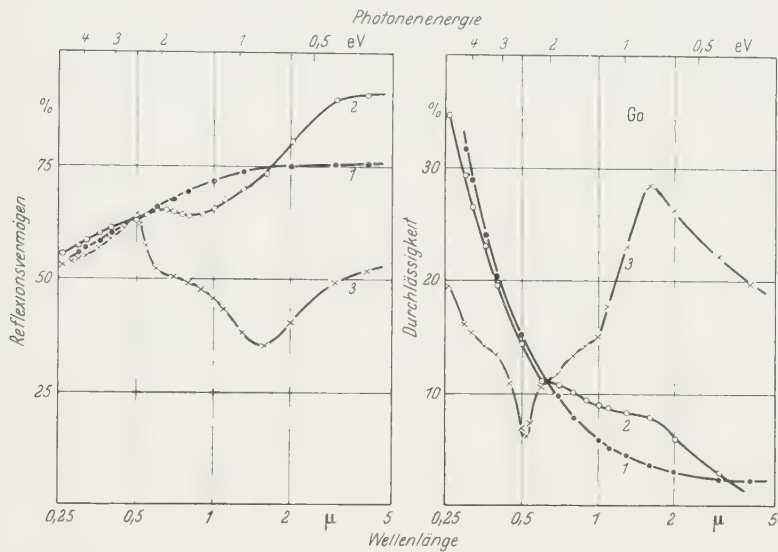


Fig. 4. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Gallium-Schicht von 300 Å Dicke. Kurven 1 nach dem Aufdampfen gemessen bei 12 °K. Kurven 2 nach Tempern bis 90 °K gemessen bei 20 °K. Kurven 3 nach Tempern bis 200 °K gemessen bei 20 °K

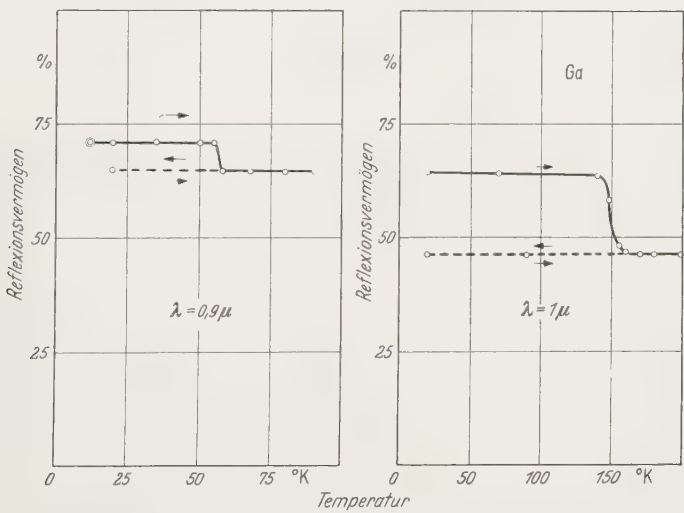


Fig. 5. Änderung des Reflexionsvermögens von Gallium bei fester Wellenlänge während der Umwandlungen beim Tempern. Aufdampftemperatur 12 °K, Schichtdicke 300 Å

Auch die zweite Umwandlung wirkt sich sehr stark auf das optische Verhalten aus, wie die Kurven 3 zeigen. Man findet einen ganz neuen

Kurvenverlauf mit deutlichen Strukturen im ganzen Meßbereich und besonders großen Veränderungen bei langen Wellen.

In Fig. 5 ist noch einmal das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer festen Wellenlänge gezeigt. Man erkennt, daß sich das Reflexionsvermögen ebenso wie der Widerstand in Fig. 3 jeweils in einem engen Temperaturintervall sprunghaft ändert.

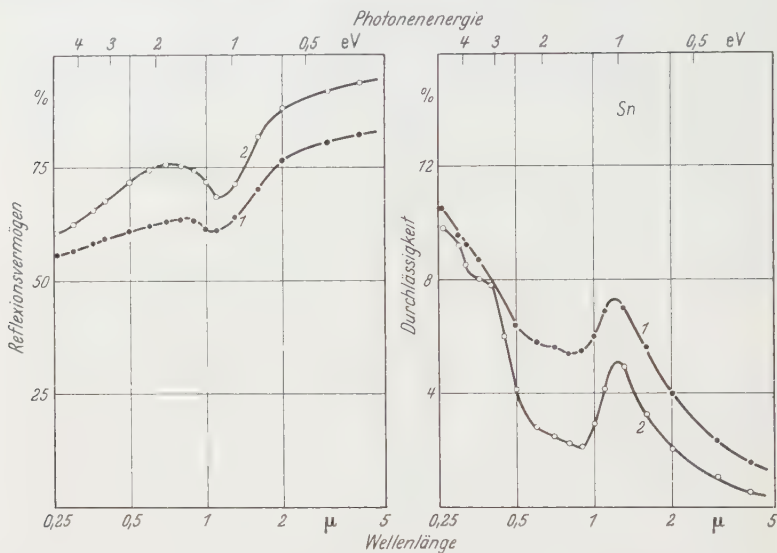


Fig. 6. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Zinn-Schicht von 250 Å Dicke. Kurven 1 nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven 2 nach Tempern bis 250 °K gemessen bei 20 °K

Bei Wismut und Gallium treten besonders starke Abweichungen von den normalen Eigenschaften auf. Keineswegs verhalten sich alle Metalle so. Wie Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>6</sup> und Widerstandsmessungen<sup>2</sup> zeigen, bleibt z. B. bei abschreckender Kondensation von reinem Zinn der kristalline Aufbau der Schichten erhalten.

In Übereinstimmung damit stehen die optischen Messungen in Fig. 6. Man erkennt an Kurve 1 ein verringertes Reflexionsvermögen sowie Verbreiterungen der vorhandenen Selektivitäten, sonst aber den gleichen Verlauf wie nach dem Tempern (Kurve 2). Die Änderungen der Eigenschaften beim Erwärmen erfolgen hier stetig über den ganzen Temperaturbereich verteilt und nicht in Form von plötzlichen Umwandlungen.

Wie von HILSCH und SCHERTEL<sup>21</sup> gefunden wurde, läßt sich auch Zinn durch Zusatz von Kupfer in amorpher Form erhalten. Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>6</sup> solcher Zinn-Kupfer-Schichten zeigen eine ähnlich starke Verbreiterung der Ringe wie man sie am Wismut findet. Man

<sup>21</sup> SCHERTEL, A.: Phys. Verh. 2, 102 (1951).

wird danach wieder eine stärkere Abweichung vom normalen optischen Verhalten zu erwarten haben.

In Fig. 7 ist das Ergebnis dargestellt. Die beim reinen Zinn auch im gestörten Zustand noch vorhandenen Strukturen der Meßkurven sind hier verschwunden. Man erhält einen flachen Verlauf der Reflexions- und Durchlässigkeitskurven, wie er ähnlich beim gestörten

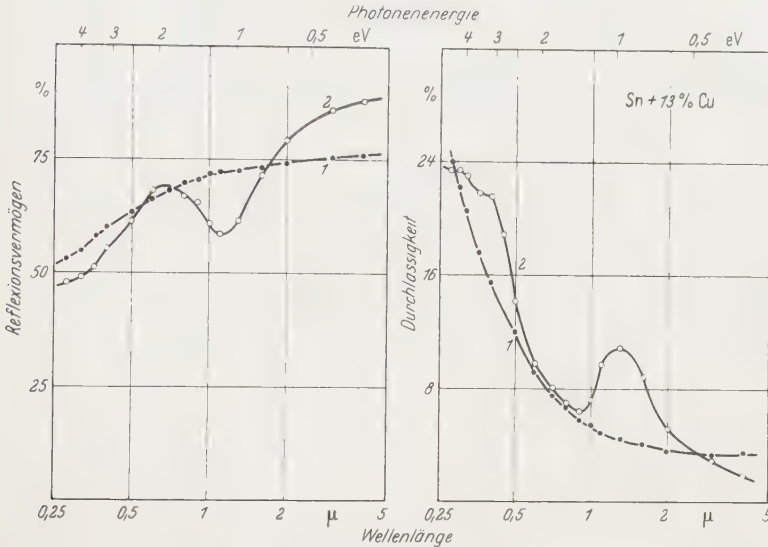


Fig. 7. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Zinn-Schicht mit 13 Atom-% Kupferzusatz von 230 Å Dicke. Kurven 1 nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven 2 nach Tempern bis 250 °K gemessen bei 20 °K

Gallium zu finden ist. Ein konstanter Wert dieser Größe wird allerdings nicht mehr innerhalb des benutzten Wellenlängenbereiches erreicht.

Beim Erwärmen der Schicht findet hier, wieder dem Wismut und Gallium ähnlich, ein plötzliches Ausscheiden der Störungen in einem engen Temperaturbereich statt. Damit verbunden ist eine entsprechende Veränderung des optischen Verhaltens, und man erhält den zum kristallinen Zinn gehörigen Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit.

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse am Zinn stimmen nicht mit den Messungen SMAKULAS<sup>22</sup> überein. Unter seinen Herstellungsbedingungen bei Zimmertemperatur kondensierte Schichten weisen einen starken Abfall der Durchlässigkeit zu kurzen Wellen hin auf. Das läßt vermuten, daß hier infolge von Grobkristallisation eine Lichtstreuung auftritt, die die ursprünglichen Eigenschaften der Schicht überdeckt. Ein solcher Verlauf läßt sich nicht durch Tempern von Schichten

<sup>22</sup> SMAKULA, A.: Z. Physik **88**, 114 (1934).

niedrigerer Herstellungstemperatur erreichen und daher auch nicht durch den Einfluß von Gitterstörungen erklären.

Als letztes sei im folgenden das Silber besprochen, dessen elektrische und optische Eigenschaften an sich schon häufig untersucht wurden. Es sind jedoch nur wenige Arbeiten bekannt, die sich mit stark gestörten Schichten befassen. Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>23</sup> an abgeschreckt kondensierten Silberschichten zeigen eine Verbreiterung der

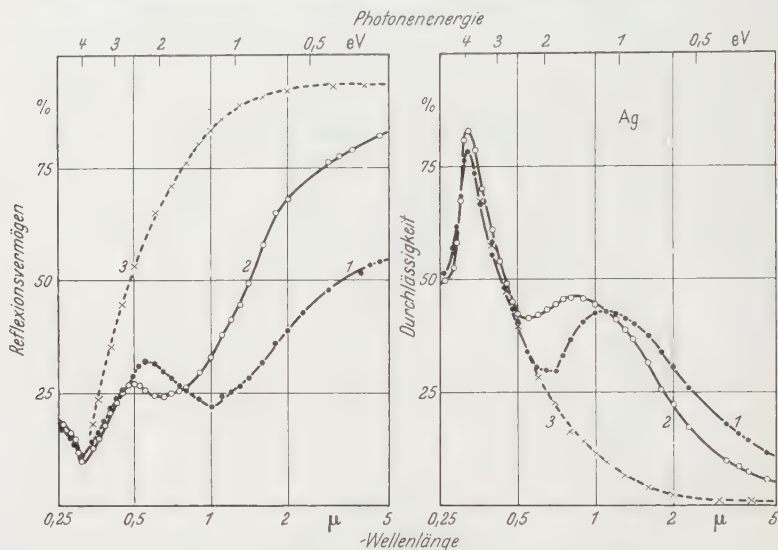


Fig. 8. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Silber-Schicht von 200 Å Dicke. Kurven 1 nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven 2 nach Tempern bis 350 °K gemessen bei 20 °K. Die Kurven 3 geben das Verhalten einer Schicht gleicher Dicke wieder, die bei Zimmertemperatur aufgedampft und gemessen wurde

Ringe, Widerstandsmessungen<sup>24</sup> ergeben eine entsprechende Erhöhung des Restwiderstandes. Dieses Verhalten ähnelt dem des reinen Zinn. Anders als dort erkennt man jedoch in Fig. 8, daß sich die Fehlordnung beim Silber in besonderer Weise auf die optischen Eigenschaften auswirkt.

Unmittelbar nach dem Aufdampfen findet man eine ausgeprägte Bande bei 0,55 μ in Reflexion und etwas langwelliger in Durchlässigkeit ein Minimum. Beim Tempern der Schicht erfolgt ein stetiger, aber bis 350 °K nicht vollständiger Abbau der Bande. Gleichzeitig steigt die Reflexion, bzw. sinkt die Durchlässigkeit im Infraroten.

Nahezu keinen Einfluß des Temperns bis 350 °K stellt man am kurzwelligen Ende fest. Im Bereich der Reflexionslücke bei 0,32 μ ergibt

<sup>23</sup> HASS, G.: Naturwiss. **25**, 232 (1937).

<sup>24</sup> SUHRMANN, R., u. G. BARTH: Phys. Z. **35**, 971 (1934).

sich ein interessanter Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit, die von JOOS und KLOPFER<sup>25</sup> an ungestörten Silberschichten besonders sorgfältig untersucht wurde. Dabei zeigt sich, daß die durch thermische Gitterschwingungen hervorgerufene Unordnung die gleiche Wirkung auf die optischen Eigenschaften ausübt, wie die bei niedrigen Temperaturen eingefrorenen Gitterstörungen. Ein ähnliches Verhalten ist bereits von den Alkalihalogeniden bekannt und dort eingehend untersucht worden<sup>26</sup>.

Das von SUHRMANN und BARTH<sup>24</sup> gemessene Reflexionsvermögen abschreckend kondensierter Silberschichten stimmt im wesentlichen mit dem in Fig. 8 gezeigten überein. Zu bemerkenswert ähnlichen Ergebnissen gelangen SENNET und SCOTT<sup>18</sup> an sehr dünnen, aber bei Zimmertemperatur aufgedampften Silberschichten.

Außerdem ist noch eine gestrichelte Kurve eingezeichnet, die an einer bei Zimmertemperatur hergestellten, dickeren Schicht aufgenommen ist. Man sieht keine Andeutung einer Bande mehr, der Verlauf entspricht dem, der aus früheren Messungen bekannt ist<sup>11-13</sup>. Der Einfluß der Störungen ist hier also geringer als in einer bis zur etwa gleichen Temperatur getemperten Schicht niedrigerer Herstellungstemperatur.

## 5. Diskussion

Die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Eigenschaften fester Körper wird durch die verschiedenen Bindungsarten ihrer Elektronen bestimmt. Im hier benutzten Spektralbereich erfaßt man einerseits die in den oberen Energiezuständen gebundenen Elektronen, andererseits die im ganzen Metall frei beweglichen Leitungselektronen. Die gebundenen Elektronen weisen entsprechend ihrer Bindungsenergie Eigenfrequenzen auf, die sich durch mehr oder weniger ausgeprägte Strukturen in den Meßkurven bemerkbar machen. Die Leitungselektronen haben wegen ihrer freien Beweglichkeit keine Resonanzfrequenzen, sondern ergeben einen weiten Bereich starker Reflexion und entsprechend geringer Durchlässigkeit im Infraroten. Oberhalb einer langwelligen Grenze, die zwischen 1 und 100  $\mu$  liegen kann, findet man für alle Metalle einen sehr einfachen Verlauf: Für dünne Schichten wird das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen unabhängig von der Wellenlänge<sup>27, 28</sup>. In diesem Gebiet ist die Frequenz des eingestrahlten Lichtes kleiner als die mittlere Stoßfrequenz\* der Leitungselektronen geworden<sup>29</sup>.

\* Zahl der Stöße/Zeit.

<sup>25</sup> JOOS, G., u. A. KLOPFER: Z. Physik **138**, 251 (1954).

<sup>26</sup> HILSCH, R., u. W. MARTIENSSEN: **7**, 480 (1958) Nuovo Cim. Suppl. 2.

<sup>27</sup> WOLTERS DORF, W.: Z. Physik **91**, 230 (1934).

<sup>28</sup> MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 160. Stuttgart 1950.

<sup>29</sup> SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, S. 638ff. New York 1940.

Für die meisten Metalle existiert ein breites Übergangsgebiet, in dem die Eigenabsorptionen gebundener Elektronen dem gleichmäßigen Untergrund der freien Elektronen überlagert sind. Die Lage dieses Übergangsgebietes ist für die verschiedenen Metalle sehr unterschiedlich. Das Verhalten eines guten Metalles, wie z.B. Silber, wird bis zu relativ kurzen Wellen von den freien Elektronen bestimmt. Weniger ausgeprägte Metalle, wie z.B. das normale Wismut, weisen noch weit im Infraroten Resonanzen gebundener Elektronen auf. Der Einfluß der Fehlordnung auf die freien Elektronen wird daher mit wachsender Wellenlänge, der auf die gebundenen mit abnehmender deutlicher erkennbar sein.

Allen hier untersuchten Metallen gemeinsam ist der mit abnehmender Wellenlänge geringer werdende Unterschied zwischen gestörten und ungestörten Schichten. Die durch die Fehlordnung erreichbaren Energieänderungen sind demnach klein gegen die auf der kurzwelligen Seite des Spektrums wirksamen Bindungsenergien. Mit wachsender Wellenlänge erfaßt man schwächer gebundene Elektronen, so daß der Einfluß der Störstellen mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Dem entsprechen die sehr viel stärkeren Unterschiede in den Spektren auf der langwelligen Seite.

Am Beispiel des Wismut erkennt man unmittelbar nach dem Aufdampfen einen weitgehend konstanten Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit. Gerade im gestörten Zustand erhält man also ein für gute Metalle typisches optisches Verhalten. Das weist auf grundlegende Änderungen der Eigenschaften des Wismut hin. Nach dem Erwärmen findet man ein ganz anderes Spektrum. Es treten im ganzen Bereich ausgeprägte Selektivitäten\* durch gebundene Elektronen auf. Das von freien Elektronen hervorgerufene Reflexionsvermögen liegt erheblich unter dem der gestörten Schicht, wie man aus dem starken Abfall an der langwelligen Grenze erkennen kann.

Dieses Verhalten läßt sich so deuten, daß hier weniger freie Ladungsträger für die Ausbildung der Reflexion zur Verfügung stehen und somit ein entsprechend größerer Anteil des Lichtes durchgelassen wird. Im Einklang hiermit stehen Hall-Effekt-Messungen von BUCKEL<sup>4</sup>, die im gestörten Wismut eine  $10^3$ -fach kleinere Hall-Konstante liefern als im getemperten.

Beim Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 steigt in Fig. 2 das Durchlässigkeitsvermögen noch stärker, als es sich aus der Abnahme des Reflexionsvermögens ergibt. Demnach muß dabei auch das Absorptionsvermögen  $A = 1 - R - D$  der Schicht abgenommen haben. Man kann aus der erhöhten Absorption im gestörten Zustand schließen, daß die

\* Deren Zuordnung zu bekannten Energiezuständen des Bi-Ions ist jedoch nicht ohne weiteres möglich.

Elektronen durch häufigere Stöße einen größeren Teil der eingestrahnten Energie an das Gitter abgeben als im ungestörten. Auch der konstante Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit bei schon relativ kurzen Wellen weist auf eine erhöhte Stoßzahl hin. Die Konstanz der Meßwerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge tritt, wie schon erwähnt, gerade dann auf, wenn die Stoßfrequenz größer als die Lichtfrequenz wird<sup>28</sup>. Übereinstimmend hiermit zeigen auch Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>6</sup> an gestörtem Wismut eine außerordentlich starke Verwaschung der Ringe, was auf einen feinkristallinen oder flüssigkeitsähnlichen Aufbau der Schicht schließen läßt.

Darüber hinaus ergeben Fourier-Analysen solcher Aufnahmen, daß gestörtes Wismut in der Nahordnung eine kubische Symmetrie aufweist, wie sehr viele Metalle<sup>30</sup>. In diesem Zustand hat es viel charakteristischere metallische Eigenschaften, als man sie vom normalen Halbmetail der 5. Gruppe des Periodischen Systems gewohnt ist. Diese Vorstellung wird durch die optischen Messungen bestätigt.

Das Verhalten des Gallium läßt sich auf einem ähnlichen Wege verstehen. Zunächst sei nur der Temperaturbereich bis 90 °K betrachtet. Ebenso wie bei Wismut weisen auch hier Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>6</sup> auf einen amorphen Aufbau der Schicht bei 12 °K hin. Dieser geht unter Ausscheiden von Störungen in einen kristallinen Zustand über, was man am Auftreten von scharfen Reflexionen eines neuen, bisher unbekannten Galliumgitters erkennt.

Im optischen Bild entspricht dem der Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 in Fig. 4. Man findet an der langwelligen Grenze eine Zunahme des Reflexionsvermögens, während sich die Durchlässigkeit dagegen nur unwesentlich ändert. Die erhöhte Reflexion ist danach vorwiegend durch eine Verringerung des Absorptionsvermögens der Schicht bedingt. Im übrigen Bereich bleiben auch die Unterschiede des Reflexionsvermögens nur klein. Der Einfluß der Störungen äußert sich lediglich in einer gleichmäßigen Verflachung der in der Kurve 2 erkennbaren Strukturen.

Die Deutung dieses Befundes geht von der feinen Aufteilung der Schicht aus. Ein merkbarer Anteil der Gitterbausteine wird eine von der normalen abweichende Umgebung besitzen und mit entsprechend verschobenen Resonanzfrequenzen der gebundenen Elektronen zum optischen Verhalten beitragen. Eine Überlagerung der durch die Fehlordnung sehr unterschiedlich beeinflussten Frequenzen kann die gefundene Verbreiterung bewirken. Da im Ganzen gesehen jedoch keine so starke Änderung wie beim Wismut auftritt, wird man annehmen können, daß die Nahordnung hier beim Übergang von 12 °K nach

<sup>30</sup> RICHTER, G., u. S. STEEB: Naturwiss. **45**, 512 (1958).

90 °K erhalten bleibt und auch keine so starke Änderung der Elektronenzahl vorliegt.

Weitere Erwärmung über 90 °K hinaus führt bei einer Temperatur, deren Wert stark von der Schichtdicke abhängt<sup>20</sup>, zu einer zweiten plötzlichen Veränderung der Schichteigenschaften. Wie Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, handelt es sich hierbei nicht mehr um Einflüsse von Gitterstörungen, sondern um eine Umwandlung der Gitterstruktur. Hier erfolgt ein Eingriff in die Nahordnung, bei der man mit wesentlich stärkeren Änderungen des optischen Verhaltens im ganzen Meßbereich rechnen kann. Dem entspricht in Fig. 4 der Übergang von Kurve 2 nach Kurve 3. Man erhält für das neu entstandene, normale Galliumgitter eine ganz andere Form der Reflexions- und Durchlässigkeitskurven.

Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen lassen nach dieser Umwandlung eine verkleinerte Elektronenzahl erwarten. Übereinstimmend damit findet man im optischen Bild auf der langwelligen Seite ein stark verringertes Reflexionsvermögen bei gleichzeitig entsprechend erhöhter Durchlässigkeit.

Wismut und Gallium stellen in ihrem Verhalten im gestörten Zustand zwei Ausnahmen mit besonders interessanten Eigenschaften dar. Ein Metall wie das reine Zinn wird durch die abschreckende Kondensation weit weniger stark beeinflusst. So weisen z.B. Elektronenbeugungsaufnahmen unmittelbar nach der Kondensation noch alle Ringe auf, wenn auch etwas verbreitert. Es liegt hier durchaus noch im kristallinen Aufbau vor, und die geringeren Unterschiede im Spektrum sind daher verständlich. Insbesondere erkennt man in Fig. 6, daß entsprechend der unveränderten Gitterstruktur die für das Zinn typischen Selektivitäten auch im gestörten Zustand erhalten bleiben.

Durch gleichzeitige Kondensation von Kupfer läßt sich die Kristallisation soweit behindern, daß man eine ähnlich hohe Fehlordnung der Schicht wie beim Gallium erreicht. Dementsprechend zeigt eine Zinn-Kupfer-Schicht in Elektronenbeugungsaufnahmen, Widerstandsmessungen und optischen Eigenschaften ein Verhalten, das dem des Galliums unterhalb von 90 °K sehr ähnlich ist. Aus diesem Grunde wird man hier die gleiche Deutung wie beim Gallium zugrundelegen können.

Wie bereits früher angedeutet wurde, lassen Strukturuntersuchungen<sup>23</sup> an abschreckend kondensierten Silberschichten einen ähnlich schwachen Einfluß der Fehlordnung erwarten wie beim Zinn. Dem entspricht die geringe Änderung des optischen Verhaltens unterhalb von 0,5  $\mu$  Wellenlänge.

Anders verhält sich das Silber bei längeren Wellen. Man findet dort eine charakteristische Bande, die im gestörten Zustand besonders

ausgeprägt ist und beim Tempern langsam verschwindet. Ihr Auftreten muß daher unmittelbar mit der Fehlordnung der Schicht zusammenhängen.

Ähnliche Formen des Reflexionsvermögens zeigen sehr dünne oder sehr langsam aufgedampfte Schichten<sup>31</sup>. Beide Fälle sind von SENNET und SCOTT<sup>17</sup> elektronenmikroskopisch untersucht worden und lassen übereinstimmend einen Aufbau aus separaten Teilchen erkennen, wie er für Kolloide typisch ist. Solche Kolloidschichten können nach Theorien von MIE<sup>32</sup> und MAXWELL-GARNETT<sup>33</sup> zu Resonanzerscheinungen Anlaß geben und dadurch zu besonderen optischen Eigenschaften führen.

Infolgedessen wird man auch das Verhalten des gestörten Silbers in der Weise zu deuten versuchen, daß die Schicht teilweise in einem aufgelockerten, kolloidartigen Zustand vorliegt, der durch die tiefe Temperatur stabilisiert wird. Mit wachsender Beweglichkeit beim Erwärmen lagern sich die Kolloidteilchen an darüberliegende zusammenhängende Bereiche an, so daß allmählich eine homogenere Schicht entsteht. Die Elektronen der Kolloidteilchen können nunmehr zur Leitfähigkeit beitragen. Dadurch wird sich das von freien Elektronen bestimmte Reflexionsvermögen im langwelligen besser ausbilden und die Durchlässigkeit der Schicht infolgedessen abnehmen. Gleichzeitig vermindert sich die Stoßfrequenz der Elektronen und damit das Absorptionsvermögen der Schicht. Daraus folgt, daß der Anstieg der Reflexion verstärkt und der Rückgang der Durchlässigkeit verkleinert wird (Fig. 8). Ebenso wie bei den vorangegangenen Beispielen läßt sich also auch beim Silber das optische Verhalten in qualitativer Übereinstimmung mit anderen Eigenschaften deuten.

Im letzten Kapitel werden, soweit möglich, aus den Meßwerten die optischen Konstanten berechnet, die die bisher gemachten Aussagen quantitativ ergänzen sollen.

## 6. Optische Konstanten

Zur Berechnung der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  aus den Meßwerten Reflexionsvermögen  $R$ , Durchlässigkeit  $D$  und Schichtdicke  $d$  ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen diesen Größen erforderlich. Entsprechende Beziehungen lassen sich aus der elektromagnetischen Lichttheorie ableiten, führen aber auf sehr unübersichtliche, transzendente Endformeln<sup>34</sup>. Zu deren Lösung ist man auf zeitraubende

<sup>31</sup> SMAKULA, A.: Z. Physik **86**, 185 (1933).

<sup>32</sup> MIE, G.: Ann. d. Phys. **25**, 377 (1908).

<sup>33</sup> MAXWELL-GARNETT, J.C.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **205**, 237 (1906).

<sup>34</sup> MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 144 ff. Stuttgart 1950.

graphische Verfahren<sup>13</sup> oder die Benutzung einer Rechenmaschine angewiesen<sup>35</sup>.

Da hier die Fragestellung weniger auf die Gewinnung bestmöglicher Werte der Konstanten, sondern mehr auf deren Änderung unter dem Einfluß starker Gitterstörungen gerichtet ist, werden im folgenden einfachere Näherungsformeln benützt. Solche wurden von WOLTER<sup>36</sup> und DAVID<sup>37</sup> durch Reihenentwicklung der strengen Formeln gewonnen und sind unter der Voraussetzung  $d/\lambda \ll 1$  anwendbar. Mit dem Brechungsindex der Quarzunterlage  $n_3$ , dem Absorptionsvermögen  $A = 1 - R - D$  und den oben angeführten Größen erhält man

$$n \cdot k = \frac{\lambda}{4\pi d} n_3 \frac{A}{D} \quad (1)$$

und unter Benutzung einer für  $d/\lambda \ll 1$  gültigen Wolterschen Identität für das Reflexionsvermögen von der Unterlagenseite  $R'$ :

$$R' = (1 - \sqrt{n_3 D})^2 \quad (2)$$

wird

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \frac{1 + n_3^2}{2} \pm \\ &\pm \frac{\lambda}{2\pi d} \sqrt{\frac{2n_3}{D} [R + 1 + n_3 D - 2\sqrt{n_3 D}] - \left(\frac{4\pi d}{\lambda} n k\right)^2 - (n_3 - 1)^2 + S} \end{aligned} \right\}$$

mit

$$S = \frac{1}{4} \left( \frac{4\pi d}{\lambda} \right)^4 (n k)^2 (n^2 - k^2 + n_3).$$

Der Summand  $S$  ist dabei zu vernachlässigen. Seine Abschätzung ergibt den durch Abbrechen der Reihenentwicklung entstehenden Fehler. Wegen der hier benutzten Schichtdicken von 20 bis 30 m $\mu$  wird der durch die Näherung bedingte Fehler für Wellenlängen über 800 m $\mu$  klein gegen die Meßfehler, so daß sich aus diesen Gleichungen leicht  $n$  und  $k$  im langwelligen Gebiet bestimmen lassen. Die Wahl des Wurzelvorzeichens bleibt dabei offen. Im allgemeinen ist  $n < k$ , so daß ein negatives Zeichen zur Übereinstimmung mit bekannten Werten führt. Lediglich bei Wismut, wo  $n > k$  wird<sup>38, 39</sup>, muß das Pluszeichen benutzt werden.

In einigen Fällen besonders starker Absorption versagt die Bestimmung der optischen Konstanten, der Wurzelausdruck wird imaginär.

<sup>35</sup> OLDHAM, M. S., L. G. MUNDIE, F. MATOSI u. B. F. CHEYDLEUR: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 544 (1950).

<sup>36</sup> WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

<sup>37</sup> DAVID, E. in F. Goos: Z. Physik **106**, 606 (1937).

<sup>38</sup> SCHULZ, L. G.: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 406 (1953).

<sup>39</sup> HODGSON, J. N.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **67**, 269 (1954).

Zur Kontrolle ist für einen solchen Meßpunkt auch das strenge graphische Verfahren benutzt worden<sup>13</sup>, das ebenfalls keinen Schnittpunkt und damit keine Lösung lieferte. Obgleich sich Meßfehler in Absorptionsgebieten mit  $n \approx k$  besonders stark in der Rechnung auswirken, führen hier kleine Korrekturen an den Meßwerten, wie sie Goos<sup>40</sup> in einem ähnlichen Fall vornimmt, nicht zu einem reellen Ausdruck. Die dazu erforderlichen Änderungen müßten die Meßgenauigkeit erheblich überschreiten. Möglicherweise hat man es bei derartig starker Fehlordnung mit inhomogenen Schichten zu tun, sodaß  $n$  und  $k$  nicht mehr konstant

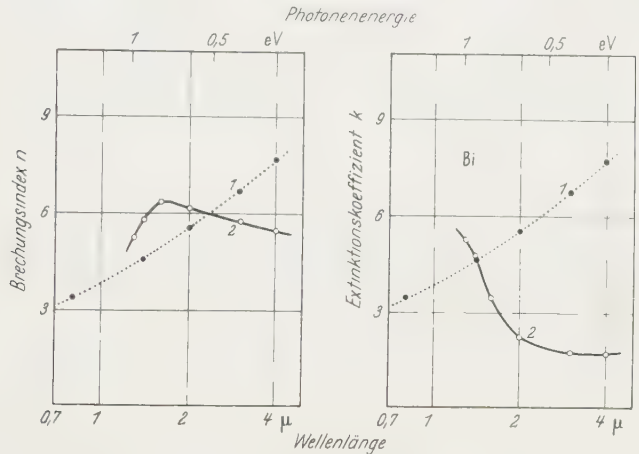


Fig. 9. Optische Konstanten von Wismut unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 12 °K (Kurven 1) und nach Tempern bis 90 °K (Kurven 2). Berechnet nach Fig. 2

sind und die hier benutzten Voraussetzungen ihre Gültigkeit verlieren. Um auch hier wenigstens zu einer Abschätzung von  $n$  und  $k$  zu gelangen, wird, wenn sich durch einen wellenlängenunabhängigen Verlauf von  $R$  und  $D^{27, 28}$  dafür eine gewisse Rechtfertigung ergibt,  $n \approx k \approx |nk|$  gesetzt. In den Fig. 9 und 10 ist das durch gestrichelte Kurven kenntlich gemacht.

Die Ergebnisse (Fig. 9 bis 13) lassen entsprechend dem Verhalten von Reflexion und Durchlässigkeit auch einen starken Einfluß der Fehlordnung auf die Werte der optischen Konstanten erkennen. Was sich in früheren Messungen<sup>11, 41</sup> schon andeutete, tritt jetzt deutlich hervor: Im Gebiet der freien Elektronen bewirken Gitterstörungen eine Vergrößerung von  $n$  und eine Verkleinerung von  $k$ . Die Änderungen, die dabei durch den hohen Störstellengehalt erreicht werden, sind so stark, wie man sie bisher nur als „Anomalien“ der optischen Konstanten bei

<sup>40</sup> Goos, F.: Z. Physik **106**, 606 (1937).  
<sup>41</sup> Schulz, L. G., u. F. R. Tangherlini: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 362 (1954).

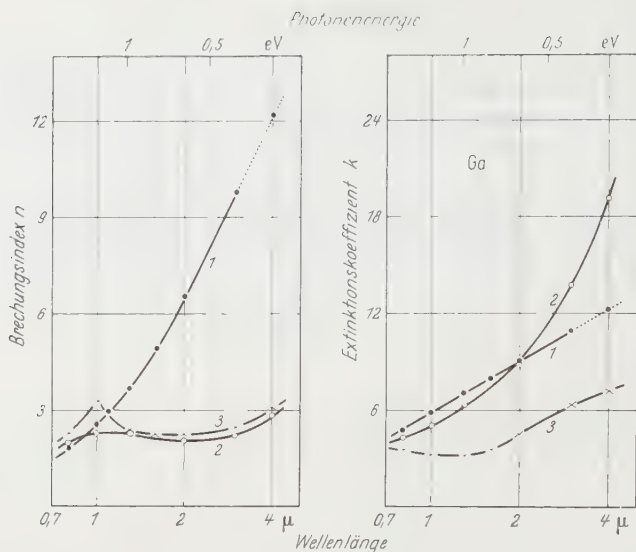


Fig. 10. Optische Konstanten von Gallium unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 12 °K (Kurven 1), nach Tempern bis 90 °K (Kurven 2) und nach Tempern bis 200 °K (Kurven 3). Berechnet nach Fig. 4

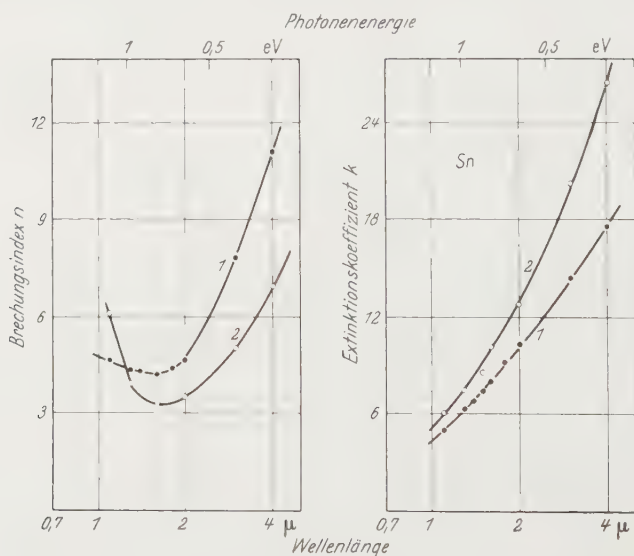


Fig. 11. Optische Konstanten von Zinn unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven 1) und nach Tempern bis 250 °K (Kurven 2). Berechnet nach Fig. 6

dünnsten Schichten kennt. Das abweichende Verhalten des Galliums zwischen 90 und 200 °K kann außer Betracht bleiben, weil der Sprung von  $n$  und  $k$  hier nicht durch Ausscheiden von Störungen, sondern durch die Umwandlung in einen anderen Gittertyp bedingt ist.

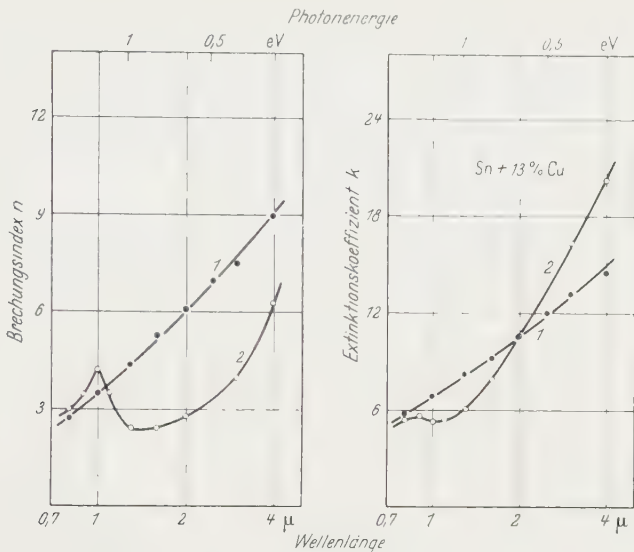


Fig. 12. Optische Konstanten von Zinn mit 13 Atom-% Kupferzusatz unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven 1) und nach Tempern bis 250 °K (Kurven 2). Berechnet nach Fig. 7

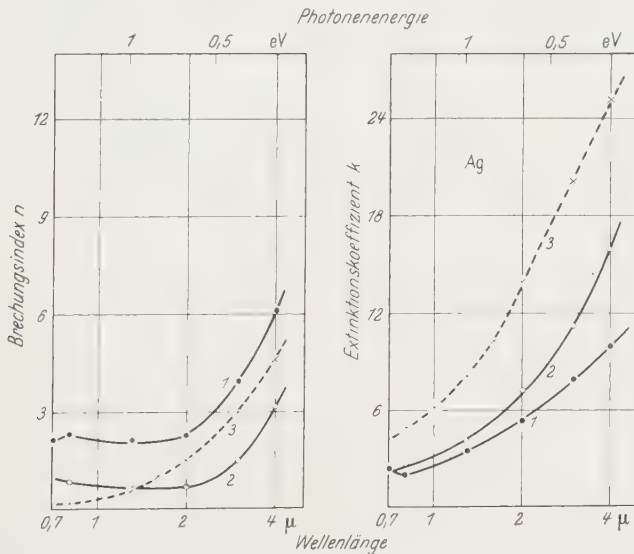


Fig. 13. Optische Konstanten von Silber unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven 1) und nach Tempern bis 350 °K (Kurven 2). Die an einer bei Zimmertemperatur aufgedampften Schicht gewonnenen Werte werden durch die Kurven 3 dargestellt. Berechnet nach Fig. 8

In den optischen Konstanten schwächer ausgeprägt als in den Meßgrößen ist die für fehlgeordnetes Silber charakteristische Bande, deren Auftreten durch den aufgelockerten Zustand der Schicht erklärt wurde.

Verschiedentlich ist versucht worden, durch spezielle Annahmen über die Struktur in Anlehnung an die Theorie kolloidaler Metallösungen einen Zusammenhang zwischen den anomalen optischen Konstanten und dem Aufbau dünnster Schichten zu gewinnen<sup>42, 43</sup>. Die Anwendung der einfachsten Vorstellungen auf abschreckend kondensierte Silberschichten ergibt im Falle der Mieschen Theorie keine Übereinstimmung, während das Maxwell-Garnettsche Modell unter Benutzung eines relativ kleinen Füllfaktors von 0,7 höchstens auf qualitative Übereinstimmung führt. Bessere Ergebnisse liefert eine Deutung von HAMPE<sup>44</sup>, die als Modell Plasmaschwingungen freier Elektronen in Kolloidteilchen benutzt. Aus dem Maximum von  $nk$  erhält man hier unter der Voraussetzung  $\varepsilon_{\text{Umgebung}} = 1$  einen wahrscheinlicheren Füllfaktor von 0,85. Eine quantitative Erklärung des Verhaltens gestörter Schichten auf Grund der einfachen Vorstellung kolloidaler Metallschichten ist jedoch kaum zu erwarten, da die Strukturen der fehlgeordneten Schichten sicherlich komplizierter sind.

Bisher ist durch die elektromagnetische Lichttheorie die Verbindung zwischen den gemessenen Intensitäten und den optischen Materialkonstanten  $n, k$  hergestellt worden. Im folgenden soll versucht werden, die optischen Konstanten zu den mikroskopischen Eigenschaften der Elektronen, nämlich ihrer Konzentration und ihrer Stoßfrequenz in Beziehung zu setzen, und daraus Aussagen über die Änderung dieser Eigenschaften beim Ausscheiden von Gitterstörungen zu gewinnen. Der dafür benötigte Zusammenhang wird aus dem Drude-Zener-Kronigschen Modell<sup>29</sup> abgeleitet, dem die Bewegungsgleichung freier Elektronen zugrundeliegt<sup>45</sup>:

$$m\ddot{y} + 2\pi m\gamma\dot{y} = -eE_0 e^{2\pi i\nu t}. \quad (4)$$

Man erhält dann die folgenden Beziehungen

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{N e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2}, \quad (5)$$

$$nk = \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\nu} \frac{N e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2}. \quad (6)$$

Darin ist  $N$  die Zahl der freien Elektronen pro Volumen,  $\nu$  die Lichtfrequenz,  $e/m$  die spezifische Elektronenladung,  $\frac{1}{2\pi\gamma}$  die mittlere Stoßzeit und  $\nu' = \frac{N e^2}{\pi m}$  die Plasmaresonanzfrequenz der freien Elektronen.

Für den hier untersuchten Bereich sind hauptsächlich zwei Fälle interessant, für die sich diese Gleichungen vereinfachen lassen:

<sup>42</sup> SCHOPPER, H.: Fortschr. Phys. **2**, 275 (1954).

<sup>43</sup> HEAVENS, O. S.: Optical Properties of Thin Solid Films, S. 201. London 1955.

<sup>44</sup> HAMPE, W.: Z. Physik **152**, 476 (1958).

<sup>45</sup> SCHULZ, L. G.: Adv. Phys. **6**, 102 (1957).

1.  $\gamma \ll \nu \ll \nu'$  ist meist im kurzwelligen infraroten und im sichtbaren Spektralbereich erfüllt und führt auf

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{N e^2}{\pi m \nu^2}, \tag{7}$$

$$n k = \frac{1}{2} \frac{\gamma'}{\nu^3} \frac{N e^2}{\pi m}. \tag{8}$$

2.  $\nu \ll \gamma$  ist entweder bei genügend langen Wellen oder in besonders stark gestörten Schichten gültig. Damit wird

$$n = k = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\nu}} \tag{9}$$

wobei

$$\sigma_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{N e^2}{\pi m}. \tag{10}$$

Man hat nun die Möglichkeit, allein aus optischen Messungen  $N$  und  $\gamma$  getrennt voneinander zu bestimmen<sup>46</sup>. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Veränderungen der Größen unter dem Einfluß starker Gitterfehlordnung interessieren, werden im folgenden aus Gl. (7) die Verhältnisse der Elektronenkonzentrationen  $N_1$  im fehlgeordneten zu  $N_2$  im ausgetemperten Zustand gebildet. Eventuelle Änderungen der effektiven Elektronenmasse bleiben dabei unberücksichtigt. Die Ergebnisse sind in der vierten Spalte der Tabelle für die verschiedenen Metalle zusammengestellt.

Die entsprechenden relativen Änderungen von  $\gamma$  lassen sich aus Gl. (8) unter Benutzung der oben erwähnten Werte für  $N_1/N_2$  berechnen und sind in Spalte 5 aufgeführt.

Tabelle. Vergleich von Konzentrationen und Stoßfrequenzen freier Elektronen aus gestörten (1) und ungestörten (2) Metallschichten

Metall	kondensiert bei °K	getempert bis °K	Konzentration $N_1/N_2$ aus (7)	Stoßfrequenz $\gamma_1/\gamma_2$ aus (8)	Leitfähigkeit	
					$(\sigma_1/\sigma_2)_{\text{opt}}$ aus (10)	$(\sigma_1/\sigma_2)_{\text{el}}$
Ag . . .	20	350	0,43	4,9	0,085	0,12 <sup>24</sup>
Sn . . .	20	250	0,47	2,7	0,2	0,14 <sup>3</sup>
Sn + Cu	20	250	0,46	4,6	0,15	0,15 <sup>6</sup>

Mit Hilfe dieser beiden optisch gemessenen Größen erhält man aus Gl. (10) das Leitfähigkeitsverhältnis (Spalte 6). Dieses kann man nun mit Ergebnissen vergleichen, die von anderen Autoren aus Messungen der Gleichstromleitfähigkeit gewonnen wurden. Spalte 7 enthält solche rein elektrischen Werte mit dem zugehörigen Literaturhinweis.

<sup>46</sup> GINSBURG, W. L., u. G. P. MOTULEWITSCH: Fortschr. Phys. **3**, 309 (1955).  
Z. Physik. Bd. 157

Auffallend ist die große Erhöhung der Stoßfrequenz im gestörten Silber, die man nach den vorliegenden Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>23</sup> nicht erwarten würde. Eine mögliche Erklärung wäre die, daß die Fehlordnung dort vorwiegend aus einzelatomaren Störzentren besteht, die sich in der Elektronenbeugung weniger bemerkbar machen.

Für die amorphen Ga- und Bi-Schichten sind die Voraussetzungen der Gl. (7) und (8) nicht mehr erfüllt, es gilt hier schon annähernd Gl. (9). Ein Vergleich der bei  $2\mu$  gemessenen  $n$ -Werte mit den aus der Gleichstromleitfähigkeit berechneten ergibt für Gallium  $n^{\text{opt}} = 12,2$ ;  $n^{\text{el}} = 11,5$ <sup>20</sup>, und für Wismut  $n^{\text{opt}} = 5,5$ ;  $n^{\text{el}} = 6,9$ <sup>2</sup>.

Die Übereinstimmung der unabhängig voneinander gefundenen Ergebnisse ist zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß das zugrundegelegte einfache Modell freier Elektronen das Verhalten der stark gestörten und auch der mehrwertigen Metalle sicherlich nur näherungsweise beschreibt.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. R. HILSCH für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Herrn Dozent Dr. W. BUCKEL und Herrn Privatdozent Dr. W. MARTIENSSEN danke ich sehr für viele Hinweise und Diskussionen.

Außerdem dankt Professor HILSCH der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln aus dem Schwerpunktprogramm „Metallphysik“ und ebenso der Research Corporation.

Physics Department, Andhra University, Waltair, India

## Diffraction of Light by Superposed Ultrasonic Waves

By

J. SATYANARAYANA MURTY and B. RAMACHANDRA RAO

With 5 Figures in the text

(Received July 4, 1959)

A method of generating, simultaneously, two sound waves of frequencies in the ratio  $1:n$ , whose phase difference can be continuously varied, is described. The diffraction of light by such waves is studied, using frequencies in the ratio  $1:2$  and  $1:3$ . Quantitative measurement of the intensities of the various orders is carried out, at phase angles of  $0$ ,  $\pi/2$  and  $\pi$  in case of  $1:2$  waves and at phase angles of  $0$  and  $\pi$  in case of  $1:3$  waves. The measured intensities compared very well with values calculated on the basis of the simple theory worked out by Murty. Photographs, showing the general features of diffraction by superposed waves, have also been reproduced.

### Introduction

The nature of diffraction of light when two sound waves are simultaneously present in the medium was first experimentally investigated by BERGMANN<sup>1</sup>, exciting a quartz crystal simultaneously at two harmonics. Four years later, BERGMANN and FUES<sup>2</sup> have taken up the investigation again and obtained more number of combination lines than before. FUES has given a theoretical interpretation of the experimental results obtained, proceeding from RAMAN and NATH's<sup>3</sup> simplified theory for normal incidence. Subsequently, many workers have studied this phenomenon extensively. But, all these investigations were carried out with a view to understand the nature of the combination lines rather than to study the intensity distribution among the various orders. The nature of intensity distribution in the case of diffraction by two sound waves of frequencies in the ratio  $1:2$ , superposed with a definite phase difference  $\Delta$ , was investigated by B. R. RAO<sup>4</sup>, proceeding from RAMAN and NATH's simplified theory. An unusual and interesting result of this investigation is the asymmetry in diffraction. A qualitative experimental confirmation of the theoretical results was also given.

The case of diffraction by two superposed sound waves of frequencies in the ratio  $1:n$  and having a phase difference  $\Delta$  was theoretically

<sup>1</sup> BERGMANN, L.: Z. Hochfrequenztechn. **43**, 83 (1935).

<sup>2</sup> BERGMANN, L., and E. FUES: Z. Physik **104**, 1 (1938).

<sup>3</sup> RAMAN, C. V., and N. S. N. NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. A **2**, 406 (1935).

<sup>4</sup> RAO, B. R.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **29**, 16 (1948).

investigated by MURTY<sup>5</sup>. Expressions for calculating the intensities of the various diffraction orders were obtained. The main results, as extended to the more general case of diffraction by two sound waves of frequencies in the ratio  $m:n$  and having a phase difference  $\Delta$ , can be summarised as follows:

*Case I.* When  $m$  is odd and  $n$  is even, the intensities of the  $(+M)^{\text{th}}$  and  $(-M)^{\text{th}}$  orders are respectively given by

$$I_{+M} = \left[ \sum_0^{\infty} J_{M-Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{iS\Delta} + \sum_0^{\infty} (-1)^S J_{M+Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{-iS\Delta} \right]^2,$$

$$I_{-M} = \left[ \sum_0^{\infty} (-1)^S J_{M-Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{iS\Delta} + \sum_0^{\infty} J_{M+Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{-iS\Delta} \right]^2.$$

As can be seen from expressions (1) and (2) the intensities of the  $(+M)^{\text{th}}$  and  $(-M)^{\text{th}}$  orders are not equal, showing asymmetry in diffraction for any arbitrary value of  $\Delta$ . However, when  $\Delta = \pi/2$ , the expressions for  $I_{+M}$  and  $I_{-M}$  are identical, thus establishing symmetry in diffraction.

*Case II.* When both  $m$  and  $n$  are odd, the intensities of  $(+M)^{\text{th}}$  and  $(-M)^{\text{th}}$  orders are given by the same expression

$$I_{\pm M} = \left[ \sum_0^{\infty} J_{M-Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{iS\Delta} + \sum_0^{\infty} (-1)^S J_{M+Sn} \left( v_m \right) J_S \left( v_n \right) e^{-iS\Delta} \right]^2.$$

Expression (3) shows that symmetry in diffraction is not disturbed whatever be the value of the phase angle  $\Delta$ .

Recently there appeared a theoretical paper on the subject by MERTENS<sup>6</sup>. By that time our experimental investigations were already completed. His results in the general case — where RAMAN and NATH's simplified theory fails to hold good — differ from our results, even in certain qualitative features. For example, in case of diffraction by two sound waves of frequencies in the ratio  $1:(2N+1)$ , MERTENS' theory predicts asymmetry in diffraction at all phase angles, except 0 and  $\pi$ , whereas, our theoretical results show symmetry at all phase angles. However, in the special case of diffraction — where RAMAN and NATH's simplified theory is valid — MERTENS' results are identical with our results.

A quantitative experimental confirmation of our theoretical results has been obtained in some special cases and the results of this investigation are presented here. In view of the limitations of the validity of RAMAN and NATH's simplified theory at high frequencies, the measurements are confined only to the frequency range below 5 Mc.

<sup>5</sup> MURTY, J. S.: J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 970 (1954).

<sup>6</sup> MERTENS, R.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **48**, 288 (1958).

### Experimental Details

With a view to verify and confirm the theoretical results, an exact measurement of the intensities of the various diffraction orders is made, for two special cases of frequencies in the ratio 1:2 and 1:3. The usual Debye-Sears arrangement is used for observing and recording the diffraction spectra. Measurement of the intensities is effected using a highly sensitive photovolt photometer which employs IP 21 photo-multiplier tube. The instrument can measure intensities upto 0.0001 microlumen. A 60-watt sodium vapour lamp operated on a constant voltage transformer, serves as a stable source of light radiation. Progressive ultrasonic waves were set up in water contained in a 12" long vertical metal tank provided with 2"  $\times$  2" glass windows, on two opposite faces, for light transmission. Two X-cut quartz crystal plates mounted on separate crystal holders, placed side by side approximately in the same horizontal plane, are employed to generate simultaneously two ultrasonic waves whose frequencies are in harmonic relation. The phase difference between them can be varied continuously by moving one of the crystals in the direction of sound propagation. Two 1" diameter X-cut circular quartz plates, each of 1.5 Mc fundamental frequency, are used to generate sound waves of frequencies in the ratio 1:3 — one of the crystals being excited at the third harmonic. To generate sound waves of frequencies in the ratio 1:2, a similar quartz plate with a fundamental frequency of 3 Mc is used along with the 1.5 Mc crystal. A Hartley oscillator in conjunction with a harmonic generator is used to excite the two crystals simultaneously at the two appropriate frequencies in the ratio 1:2 or 1:3. A conventional Hartley shunt-fed oscillator employing 807 valve serves as the R. F. Source to excite the 1.5 Mc crystal. Part of the R. F. Voltage from this oscillator is fed to the grid of the harmonic generator employing 6V6 valve, the plate circuit of which is tuned to the required harmonic. The output from this stage is fed to the power amplifier employing another 807 valve, which drives the crystal at the second or the third harmonic.

The two crystal holders are vertically mounted on a sturdy metal frame fixed rigidly on the work table. By means of levelling screws

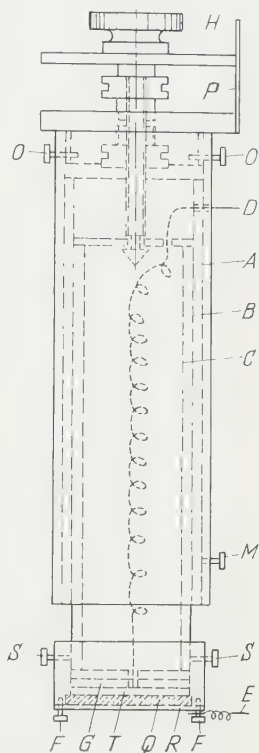


Fig. 1. A sketch of the movable crystal holder used for changing the relative phase difference between the two sound waves

provided for the two crystal holders, the direction of propagation of the sound beam can be adjusted to be exactly normal to the direction of light incidence. A sketch of the movable crystal holder is shown in Fig. 4. The crystal holder and the movable mechanism consist of two telescoping tubes of which the outer one *A* is a steel tube of 9" length. The inner brass tube *B* will slide freely inside this tube. *B* can be clamped in any desired position by the side screw *M*. A hollow brass cylinder *C* slides inside the brass tube *B*. To ensure smooth motion, without lateral play, all the surfaces are ground perfectly. The cylinder *C* can be moved up and down freely by means of a spherometer *H* which is rigidly fixed on a stepped circular metal plate clamped at the top of the cylinder *A* by side screws *O*. The central leg of the spherometer which has a slot around, engages in the top plate of the cylinder *C* by a split plate arrangement. A lengthwise slit in cylinders *B* and *C* and a pin fixed on *A* prevents rotation of the inner cylinder about its own axis when moved up and down. The crystal holder arrangement is at the bottom of the cylinder *C*. A tufnol ring clamped to the cylinder *C* by screws *S* has a step at the bottom providing a cylindrical receptacle for the crystal in the form of a circular disc. The crystal fits snugly in the ring and is clamped by a metal ring *R* fixed to the tufnol ring by three screws *F*. This ring serves as the bottom electrode for the crystal and also enables the crystal to be kept in position. A brass cylindrical disc *T* pressing on the top surface of the crystal serves as the other electrode and an insulated lead *D* soldered to it is brought out through the cylinder *C* and a side hole in the outer cylinder *A*. The brass disc *T* is insulated from the rest of the body of the crystal holder, by means of an insulating disc *G*. The crystal can be moved through a vertical distance of 10 mm, the accuracy of movement being 0.005 mm.

Since any frequency drift is associated with a corresponding shift in the relative phase, care is taken to avoid this. The operating plate voltages of the valves are kept well below the maximum ratings and very loose mutual inductive couplings are used to feed R. F. Power to the crystals. The faces of the crystals in contact with the water surface are kept at ground potential to avoid any instability due to stray electrical pick-ups. Exact tuning can be tested by continuously changing the vertical position of the movable crystal and observing the changes in the intensity distribution, which occur only when the two frequencies are in exact harmonic relation. A further test of perfect tuning is provided by the 807 valve in the final stage of the harmonic generator, which shows colour on slight detuning.

In the first instance, the intensities of the diffraction orders due to the individual sound waves are measured. From the values of the measured intensities, assuming the validity of RAMAN and NATH'S

simplified theory, the value of the parameter  $V \left( = \frac{2\pi\mu L}{\lambda} \right)$  is estimated in each case. These values of  $V$  are used to calculate the intensities of the diffraction orders when the two sound waves are superposed in a definite phase. Having measured the intensities of the diffraction orders due to the individual sound waves, the diffraction spectra due to the superposed waves is obtained. But, the relative phase between the two sound waves is arbitrary and can not be assessed easily. As such, the following method has been adopted for introducing a known phase difference between the two sound waves.

In case of superposed waves of frequencies in the ratio 1:2 the problem of adjusting the two sound waves to be in phase is simplified because of the symmetry of the pattern about the central order, theoretically expected for a phase difference of  $\pi/2$ . By changing the vertical position of the movable crystal the relative phase between the two sound waves is altered till a perfectly symmetric pattern is obtained. This position corresponds, theoretically, to a phase difference of  $\pi/2$ . Once this position is adjusted the crystal can be set for any desired phase difference, by moving it through the appropriate distance. In case of frequencies in the ratio 1:3 it has not been possible to find such a simple procedure, since the diffraction pattern is symmetric at all phases. In this case, the intensity of the first order at zero phase is computed from the known values of  $V_1$  and  $V_3$  making use of the theoretical formula (3). The position of the movable crystal is adjusted until the photometer reading shows that intensity for the first order. This position is taken to correspond to zero phase and the intensities of the various orders are measured. By moving the crystal through known distances the intensities at various known phases are measured.

### Results and Discussion

In case of frequencies in the ratio 1:2 intensity measurements are carried out for two sets of different values of  $V_1$  and  $V_2$  for three phase angles 0,  $\pi/2$  and  $\pi$ . In case of frequencies in the ratio 1:3 the measurements were made for two different sets of values of  $V_1$  and  $V_3$  for two phase angles 0 and  $\pi$ . Using the formulae (1) to (3) theoretical values of the intensities are computed in the two cases. The results of the measurements along with the theoretical values are presented in Figs. 2 and 3. The intensities are expressed as fractions of the incident light intensity. The thick lines represent the theoretical values whereas the experimental values are denoted by crosses. Photographs of the diffraction patterns obtained in the two cases are reproduced in Figs. 4 and 5. A comparison of the experimental and the theoretical values in all the cases shows a striking agreement between the calculated and measured intensities.

In case of frequencies in the ratio 1:2 the most important feature predicted theoretically, namely, the asymmetry in diffraction is well demonstrated for the two phase angles  $0$  and  $\pi$ . The theoretical predic-

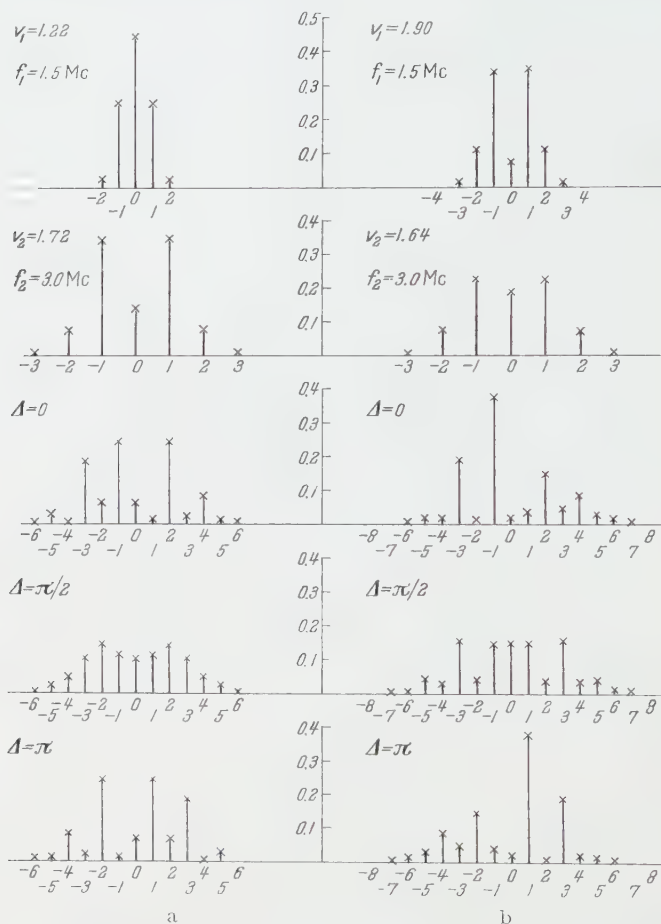


Fig. 2 a and b. Graphical representation of the calculated and measured intensities of the various diffraction orders expressed as a fraction of the incident light intensity, in case of diffraction by two sound waves of frequencies in the ratio 1:2.  $f_1 = 1.5$  Mc,  $f_2 = 3.0$  Mc. The vertical lines represent the calculated intensities and the crosses represent the measured intensities. The intensities of the diffraction orders due to the individual sound waves are also represented for comparison.  $V = (2\pi\mu L)/\lambda$ . a)  $V_1 = 1.22$ ,  $V_2 = 1.72$ ; b)  $V_1 = 1.90$ ,  $V_2 = 1.64$

tion that the pattern will be symmetric when  $\Delta = \pi/2$  is also experimentally confirmed. The identity of the intensities of the diffraction orders on one side for the case  $\Delta = 0$  with the corresponding diffraction orders on the other side for the case  $\Delta = \pi$ , which can be easily seen from Figs. 2 and 4, is an excellent confirmation of the theoretical results.

An interesting feature that comes out from the measurements, for the case  $V_1 = 1.22$  and  $V_2 = 1.72$  and  $\Delta = 0$  or  $\pi$  (Figs. 2a and 4a), is the fact that while the odd orders on one side are more intense, the even

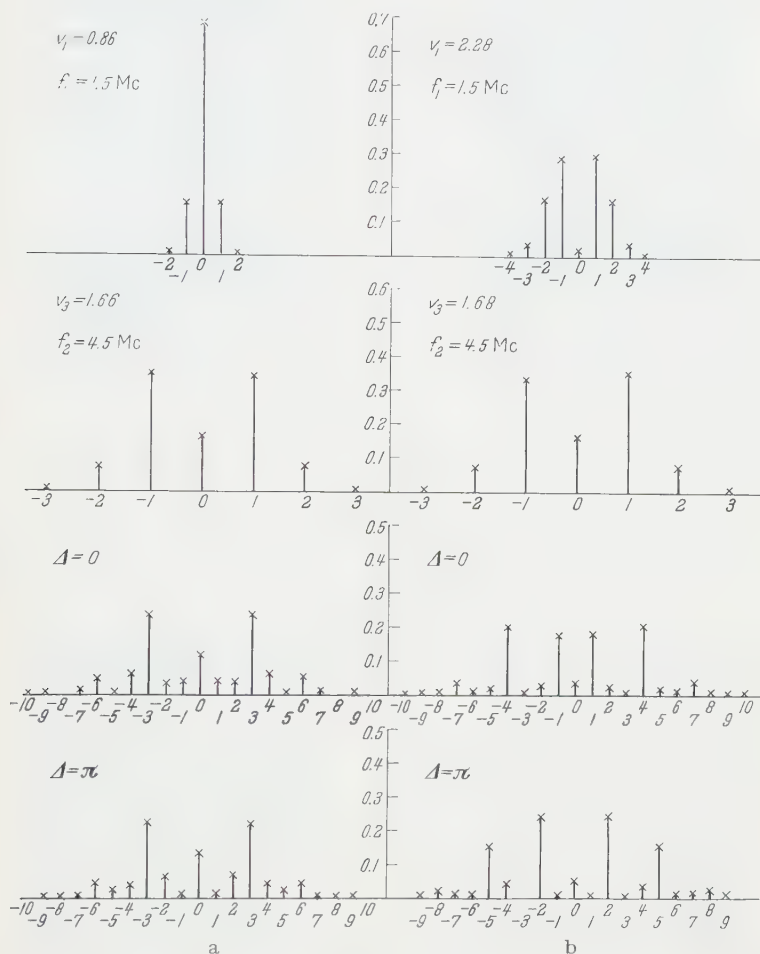


Fig. 3a and b. Graphical representation of the calculated and measured intensities of the various diffraction orders expressed as a fraction of the incident light intensity, in case of diffraction by two sound waves of frequencies in the ratio 1:3,  $f_1 = 1.5$  Mc,  $f_2 = 4.5$  Mc. The vertical lines represent the calculated intensities and the crosses represent the measured intensities. The intensities of the diffraction orders due to the individual sound waves are also represented for comparison.  $V = (2\pi\mu L)/\lambda$ . a)  $V_1 = 0.86$ ,  $V_3 = 1.66$ ; b)  $V_1 = 2.28$ ,  $V_3 = 1.68$

orders are more intense on the other side. For the values of  $V_1 = 1.9$  and  $V_2 = 1.64$  (Figs. 2b and 4b) the first and the third orders are more intense on one side while the second and fourth orders are more intense on the other side. However, in this case it cannot be said that the odd orders on one side are more intense while the even orders are more

intense on the other side. As can be seen from Fig. 2b, the fifth order is more intense in this case on the same side as the even orders. Hence

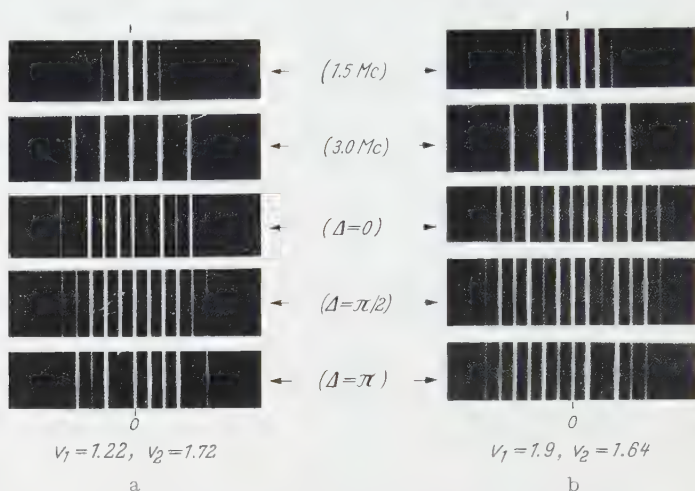


Fig. 4a and b. Photographs of the diffraction spectra obtained with superposed sound waves of frequencies in the ratio 1:2 at three phase angles of  $0$ ,  $\pi/2$  and  $\pi$ , for two sets of values of  $V_1$  and  $V_2$ ,  $f_1 = 1.5$  Mc,  $f_2 = 3.0$  Mc.  $V = (2\pi\mu L)/\lambda$ . a)  $V_1 = 1.22$ ,  $V_2 = 1.72$ ; b)  $V_1 = 1.90$ ,  $V_2 = 1.64$

it may be said that with increasing sound intensities no systematic distribution, especially in higher orders, can be expected. However,

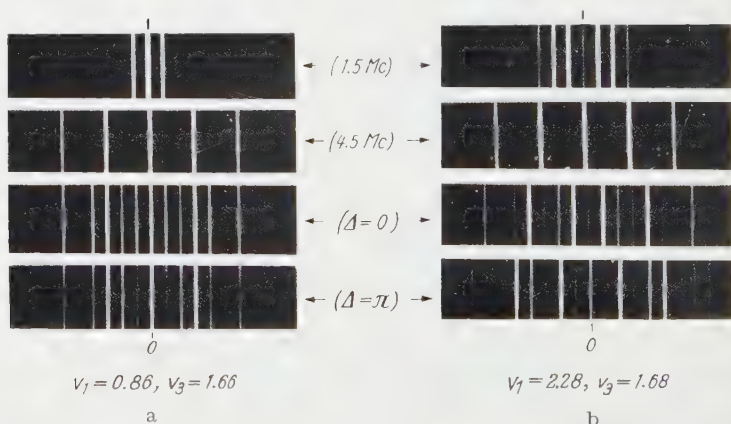


Fig. 5a and b. Photographs of the diffraction spectra obtained with superposed sound waves of frequencies in the ratio 1:3 at two phase angles of  $0$  and  $\pi$ , for two sets of values of  $V_1$  and  $V_3$ ,  $f_1 = 1.5$  Mc,  $f_3 = 4.5$  Mc.  $V = (2\pi\mu L)/\lambda$ . a)  $V_1 = 0.86$ ,  $V_3 = 1.66$ ; b)  $V_1 = 2.28$ ,  $V_3 = 1.68$

when  $\Delta = \pi/2$ , the pattern shows not only symmetry but there is a systematic variation in intensity. The odd orders in general are more intense than the even orders (Figs. 2b and 4b).

In case of waves in 1:3 frequency ratio the important theoretical result that the pattern would be symmetric for all the phase angles has been experimentally observed and the results at the two phase angles of 0 and  $\pi$ , are shown in Figs. 3 and 5. For values of  $V_1 = 0.86$  and  $V_3 = 1.66$  (Figs. 3a and 5a) the variation in intensity with phase is not conspicuous. The orders corresponding to the third harmonic frequency are more intense than the others. Certain higher orders which are not present when  $\Delta = 0$  (the 8<sup>th</sup> order in this case) make their appearance when  $\Delta = \pi$ . The intensities of the various orders undergo small variations as  $\Delta$  changes from 0 to  $\pi$ . However, in the second case when  $V_1 = 2.28$  and  $V_3 = 1.68$  (Figs. 3b and 5b) the one feature that is very striking is the nature of variation of the intensity with phase. When  $\Delta = 0$ , the first and fourth orders are very intense while the seventh order is more intense than the sixth. The third order in this case is weak and the second and the fifth orders are moderately intense. When  $\Delta = \pi$  the first and the fourth orders, which are very intense when  $\Delta = 0$ , become very weak while the second and the fifth orders have become very intense. It is very interesting to note that in both these cases ( $\Delta = 0$  and  $\pi$ ) the interval between the very intense orders corresponds to the separation of the diffraction orders due to the third harmonic frequency of 4.5 Mc. Another interesting feature is that the orders corresponding to the third harmonic frequency are very weak for both the phase angles, unlike in the previous case. The variation in intensity when  $\Delta$  changes from 0 to  $\pi$  is well demonstrated in Fig. 5b. In view of the laborious calculation involved, especially at phase angles other than 0 and  $\pi$ , our measurements have been confined to these two phase angles only.

Since, in our experiments,  $\varrho \left( = \frac{\lambda^2}{\mu_0 \mu_1 \lambda^{*2}} \right) \ll 1$ , the highest value being only of the order of 0.06, the magnitude of the asymmetry predicted by MERTENS' theory would be too small to be detectable either visually or photometrically. Probably, at higher values of  $\varrho$  the pattern may show asymmetry. However, our experimental results show that as long as the diffraction by the individual sound waves is governed by RAMAN and NATH'S simplified theory, the diffraction by the superposed waves is fairly accurately described by the theory worked out by MURTY.

Lehrstuhl für physikalische Grundlagen der Reaktorwerkstoffe,  
Technische Hochschule, Aachen

## Die Temperaturabhängigkeit der Struktur punktförmiger Fehlstellen in kubischen Kristallgittern

Von

K. FISCHER\*

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Juli 1959)

Die Struktur einer Gitterfehlstelle ist bei gegebener Temperatur und verschwindenden äußeren Kräften durch die Forderung bestimmt, daß die freie Energie des gestörten Kristalls in Abhängigkeit von den mittleren Atomlagen minimal ist. Sie läßt sich daher durch ein Variationsverfahren ermitteln. Die freie Energie kann man hierbei nach einem Näherungsverfahren berechnen, das schon zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften von idealen Kristallen mit Erfolg verwendet wurde. Als Beispiel wird die Temperaturabhängigkeit der Struktur einer Leerstelle im Edelmetallgitter unter Beschränkung auf Wechselwirkungen zwischen ersten und zweiten Nachbarn behandelt.

### 1. Einleitung

Die potentielle Energie  $\Phi(\dots x_\mu \dots)$ ,  $\mu = 1 \dots 3N$  eines Kristalls mit  $N$  Atomen ist im Rahmen der adiabatischen Näherung durch die Lagen  $x_\mu$  der Atomkerne im Gitter bestimmt. Hierbei ist es gleichgültig, ob es sich um einen idealen oder einen fehlerbehafteten Kristall handelt. Aus der potentiellen Energie läßt sich mit Hilfe der statistischen Mechanik die freie Energie  $F(\dots \bar{x}_\mu \dots, T)$  berechnen. Diese ist bei gegebener Temperatur  $T$  die für alle mechanischen und thermischen Eigenschaften des Kristalls entscheidende Größe. Hierbei bedeuten die  $\bar{x}_\mu$  mittlere Lagen, um die die Atome thermische Schwingungen ausführen. Betrachtet man die  $\bar{x}_\mu$  als Variable\*\*, so sind die Gleichgewichtslagen  $\bar{x}_{\mu_0}$  im *kräftefreien* Kristall durch die Forderung bestimmt, daß die freie Energie minimal ist, d. h., daß für alle Atomlagen  $\bar{x}_\mu$

$$\frac{\partial F(\dots \bar{x}_\mu \dots, T)}{\partial \bar{x}_\mu} = 0 \quad (1)$$

gilt. Dies liefert für den Kristall  $3N$  Bestimmungsgleichungen für die Gleichgewichtslagen  $\bar{x}_{\mu_0}$ .

\* D 82 (Auszug aus Diss. T. H. Aachen, 2. Teil).

\*\* Man kann sie sich etwa durch an den Atomen angreifende äußere Kräfte veränderlich denken.

Näherungsweise läßt sich die Struktur  $\bar{x}_{\mu_0}(T)$  einer Fehlstelle einfacher ermitteln, indem man für die  $\bar{x}_{\mu}$  einen plausiblen Ansatz mit freien Parametern  $p_{\gamma}$  macht und diese dann durch die Minimalforderung für die freie Energie

$$\frac{\partial F(\dots \bar{x}_{\mu}(p_{\gamma}) \dots, T)}{\partial p_{\gamma}} = 0 \quad (1a)$$

festlegt. Man erhält so durch *Variation* die im Rahmen der verfügbaren Parameter optimale Annäherung an die wirkliche Struktur.

Bisher wurde, soweit uns bekannt ist, die Struktur einer Fehlstelle nur aus der Minimalforderung für die potentielle Energie  $\Phi(\dots \bar{x}_{\mu} \dots)$  allein bestimmt<sup>1-13</sup>, d.h. aus den Gleichungen

$$\frac{\partial \Phi(\dots \bar{x}_{\mu} \dots)}{\partial \bar{x}_{\mu}} = 0. \quad (2)$$

Diese „statische“ Struktur entspricht der einer Fehlstelle bei klassischer Rechnung *und* der Temperatur  $T=0$ . Für Leerstellen und Zwischengitteratome wurden hierzu in der letzten Zeit mehrere Modelle vorgeschlagen, die eine genauere Berechnung ermöglichen<sup>10-13</sup>.

KANZAKI<sup>10</sup> behandelt das Problem rein gittertheoretisch. Er ersetzt das Gitter mit Fehlstellen durch ein ideales Gitter mit äußeren Kräften, entwickelt die potentielle Energie nach den Verschiebungen der Atome aus den Lagen im idealen Gitter und transformiert diese Verschiebungen entsprechend der dynamischen Gittertheorie auf Normalkoordinaten. Das Verfahren liefert für eine Leerstelle im Prinzip recht genaue Ergebnisse, ist aber mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Für Zwischengitteratome ist es ungünstig, da hier die Verschiebungen der ersten Nachbarn groß sind und daher in der Entwicklung höhere Glieder berücksichtigt werden müßten.

Der Kristall soll hier ähnlich wie bei TEWORDT<sup>12</sup> in einen gittertheoretisch (Umgebung der Fehlstelle) und einen kontinuumstheoretisch behandelten Teil (restlicher Kristall) zerlegt werden. Diese Einteilung

<sup>1</sup> HUNTINGTON, H.B.: Phys. Rev. **61**, 315 (1942); **91**, 1092 (1953).

<sup>2</sup> HUNTINGTON, H.B.: Acta metallurg. **2**, 554 (1954).

<sup>3</sup> FUMI, F.G.: Phil. Mag. **46**, 1007 (1955).

<sup>4</sup> BASSANI, F., u. F.G. FUMI: Nuov. Cim. **11**, 274 (1954).

<sup>5</sup> DIENES, G.J.: Phys. Rev. **86**, 228 (1952).

<sup>6</sup> SEEGER, A., u. H. BROSS: Z. Physik **145**, 161 (1956).

<sup>7</sup> MOTT, N.F., u. M.J. LITTLETON: Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938).

<sup>8</sup> REITZ, J.R., u. J.L. GAMMEL: J. Chem. Phys. **19**, 894 (1951).

<sup>9</sup> BRAUER, P.: Z. Naturforsch. **7a**, 741 (1952).

<sup>10</sup> KANZAKI, H.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 24 (1957).

<sup>11</sup> HALL, G.L.: J. Phys. Chem. Solids **3**, 210 (1957).

<sup>12</sup> TEWORDT, L.: Phys. Rev. **109**, 61 (1958).

<sup>13</sup> GIRIFALCO, L.A., u. J.R. STREETMAN: Phys. Chem. Solids **4**, 182 (1958).

ist sinnvoll, da in hinreichender Entfernung von der Fehlstelle die Verschiebungen sicher klein geworden sind und sich über mehrere Gitterkonstanten hinweg wenig ändern. Unter diesen beiden Voraussetzungen ist die Theorie des elastischen Kontinuums anwendbar. Die potentielle Energie setzt sich dann aus einem Anteil des gittertheoretisch behandelten Kristallteils, der Wechselwirkungsenergie zwischen Gitter und Kontinuum und der Energie des Kontinuums zusammen. Im kontinuumstheoretisch behandelten Teil werden die Verschiebungen der Atome durch ein Verschiebungsfeld mit ein oder zwei variierbaren Parametern ersetzt, das näherungsweise die Gleichgewichtsbedingungen für das elastische Kontinuum erfüllt. Die Verschiebungen der Atome im Gitterteil werden als voneinander unabhängige Parameter betrachtet. Die Wechselwirkung zwischen Gitter und Kontinuum wird gittertheoretisch behandelt, die Energie des verzerrten Kontinuums nach den üblichen Methoden der linearen Kontinuumstheorie berechnet. Das Modell läßt sich dann im Rahmen der unten besprochenen Näherungen für die freie Energie auf die Temperaturabhängigkeit der Struktur einer Fehlstelle übertragen.

Die *thermischen* Verschiebungen der Atome aus den Lagen im idealen Gitter sollen in der Weise ermittelt werden, in der man die thermische Ausdehnung idealer Kristalle berechnet<sup>14-16</sup>. Bei nicht zu hohen Temperaturen und zu kleinen Atommassen führen die Atome nur kleine Schwingungen um ihre thermischen Mittellagen  $\bar{x}_\mu(T)$  aus. Daher ist es sinnvoll, die potentielle Energie nach den Auslenkungen aus diesen Lagen zu entwickeln.

Bricht man die Entwicklung nach den quadratischen Gliedern in den Auslenkungen ab, so erhält man die „harmonische“ Näherung. Der Kristall läßt sich in dieser durch ein System von linearen, entkoppelten Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen  $\omega_J$  beschreiben, wobei die  $\omega_J$  unabhängig von den mittleren Lagen  $\bar{x}_\mu$  sind. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde<sup>17</sup>, erhält man für die freie Energie eines Kristalls mit beliebigen Fehlstellen und beliebigen äußeren Kräften

$$F(\dots \bar{x}_\mu \dots, T) = \Phi(\dots \bar{x}_\mu \dots) + F_s(\dots \omega_J \dots, T) \quad (3)$$

mit dem Schwingungsanteil

$$F_s = \frac{1}{\beta} \sum_{J=1}^{3N} \ln \left[ 2 \operatorname{Si} \left( \frac{\beta}{2} \hbar \omega_J \right) \right], \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (4)$$

<sup>14</sup> LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1, S. 104—324. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

<sup>15</sup> LUDWIG, W.: J. Phys. Chem. Solids **4**, 283 (1958).

<sup>16</sup> LEIBFRIED, G., u. H. HAHN: Z. Physik **150**, 497 (1958).

<sup>17</sup> FISCHER, K.: Z. Physik **155**, 59 (1959).

wobei  $k$  die Boltzmann- und  $\hbar$  die Plancksche Konstante bedeuten. Da  $F_s$  von den mittleren Lagen  $\bar{x}_\mu$  nicht abhängt, ist (1) in der harmonischen Näherung mit (2) identisch. Dies bedeutet, daß die thermischen Mittellagen mit den statischen Lagen zusammenfallen. Der Kristall zeigt in dieser Näherung keine thermische Ausdehnung; die Struktur seiner Fehlstellen ist unabhängig von der Temperatur.

Eine Entwicklung der potentiellen Energie bis zu Gliedern 4. Ordnung in den thermischen Auslenkungen führt zu zusätzlichen Anharmonizitätsgliedern in der freien Energie. In den *thermischen* Eigenschaften des Kristalls, wie dies die thermische Ausdehnung und die thermische Struktur von Fehlstellen sind, treten diese Glieder jedoch nur in Kombinationen von der Größenordnung der Glieder 5. und 6. Ordnung auf und können daher vernachlässigt werden<sup>15, 17</sup>. Der einzige Unterschied zwischen dieser „quasiharmonischen“ Näherung und der harmonischen Näherung (3) besteht darin, daß die Eigenfrequenzen  $\omega_J = \omega_J(\dots \bar{x}_\mu \dots)$  und damit auch der Schwingungsanteil  $F_s$  Gl. (4) jetzt von den mittleren Lagen  $\bar{x}_\mu$  abhängen. Damit unterscheiden sich aber auch die durch (1) definierten mittleren Lagen von den statischen Ruhelagen nach (2) und hängen von der Temperatur ab.

Im folgenden wollen wir uns bei den zu untersuchenden Fehlstellen auf Leerstellen und Zwischengitteratome beschränken. Wir berechnen ihre Struktur, d.h. die durch die Existenz einer Fehlstelle hervorgerufenen Verschiebungen der Atome aus den thermischen Mittellagen im idealen Gitter in quasiharmonischer Näherung. Hieraus lassen sich dann die Volumänderung und der von den Verschiebungen abhängige Teil der Bildungsenergie (freien Energie) der Fehlstelle in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Diese beiden Größen spielen bei vielen Problemen der Festkörperphysik, insbesondere im Zusammenhang mit Strahlungsschäden und Diffusionseigenschaften, eine Rolle. In den Abschnitten 2 bis 4 werden hierzu allgemeine Beziehungen abgeleitet; im Abschnitt 5 werden diese an einem speziellen Beispiel (eine Leerstelle im Edelmetallgitter unter Beschränkung auf die Wechselwirkung nächster und übernächster Nachbarn) erläutert.

## 2. Variationsgleichungen

### a) Gittertheoretischer Teil

Die thermischen Mittellagen  $\bar{x}_{\mu_0}$  der Atome in einem kräftefreien Kristall mit beliebigen Fehlstellen bestimmen sich aus den Gleichgewichtsbedingungen (1). Diese stellen für einen Kristall mit  $N$  Atomen  $3N$  gekoppelte Gleichungen dar. Um die Zahl der Variablen  $\bar{x}_\mu$  zu reduzieren, wollen wir diese durch  $m$  Variationsparameter  $p_\gamma$ ,  $\gamma = 1 \dots m$ , ersetzen. An die Stelle der Gl. (1) treten dann die  $m$  Variationsgleichungen (1a), aus denen sich die Parameter  $p_\gamma$  optimal bestimmen lassen. Die Wahl der  $p_\gamma$  soll hierbei vorläufig offen gelassen und erst nachträglich den speziellen Problemen angepaßt werden. Wählt man speziell alle

$p_\mu = \bar{x}_\mu$ , so sind die Gleichungssysteme (1) und (1a) miteinander identisch und man erhält die exakte Lösung für die Struktur  $\bar{x}_{\mu_0}(T)$  des Kristalls.

Setzt man  $\bar{x}_\mu = \bar{x}_\mu(p_\gamma)$ , so lautet die freie Energie des gestörten Kristalls in quasiharmonischer Näherung nach (3)

$$F(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots, T) = \Phi(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots) + F_s(\dots \omega_J(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots) \dots, T) \quad (3a)$$

mit dem Schwingungsanteil  $F_s$  nach Gl. (4) und den Eigenfrequenzen  $\omega_J = \omega_J(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots)$ .

Da nach (1a) zur Bestimmung der Struktur des Kristalls nur die Ableitungen der freien Energie nach den Parametern  $p_\gamma$  benötigt werden, läßt sich  $F_s$  wesentlich vereinfachen. Zunächst gilt nach (4)

$$\frac{\partial F_s}{\partial p_\gamma} = \sum_{J=1}^{3N} \text{Cotg}\left(\frac{\beta}{2} \hbar \omega_J\right) \cdot \frac{\hbar}{2} \frac{\partial \omega_J}{\partial p_\gamma} = \sum_{J=1}^{3N} \frac{u_{sJ}}{2} \frac{\partial \ln \omega_J^2}{\partial p_\gamma}, \quad (5)$$

wobei  $u_{sJ}$  durch

$$U_s = \sum_{J=1}^{3N} u_{sJ} = \sum_{J=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_J}{2} \text{Cotg}\left(\frac{\beta}{2} \hbar \omega_J\right) \quad (6)$$

definiert sei.  $U_s$  ist der Schwingungsanteil der inneren Energie, d.h. die innere Energie ohne den elastischen Anteil. Weiterhin machen wir folgende Näherung, die in etwas anderer Fassung schon von BORN u. Mitarb.<sup>18, 19</sup> für den idealen Kristall bei hohen Temperaturen ( $T \geq \Theta$ ,  $\Theta$  Debye-Temperatur) verwendet und von LUDWIG<sup>15</sup> auf beliebige Temperaturen übertragen wurde: Die Gln. (5) und (6) werden für die Temperaturen

$$\left. \begin{aligned} T=0: U_s &= \sum_J \frac{\hbar \omega_J}{2}, & \frac{\partial F_s}{\partial p_\gamma} &= \frac{\partial U_s}{\partial p_\gamma} = \frac{3N}{4} \hbar \bar{\omega} \frac{\partial \ln (\bar{\omega})^2}{\partial p_\gamma}, \\ T \geq \Theta: U_s &= 3N k T, & \frac{\partial F_s}{\partial p_\gamma} &= \frac{3N}{2} k T \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial p_\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (7a, b)$$

Die Mittelung erfolgt hierbei über die spektrale Verteilung des gestörten Kristalls. Ersetzt man in (5)

$$\frac{\partial \ln \omega_J^2}{\partial p_\gamma} \quad \text{durch} \quad \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial p_\gamma}, \quad (8)$$

so unterscheidet sich  $\frac{\partial F_s}{\partial p_\gamma}$  für  $T=0$  und  $T \geq \Theta$  von den Ausdrücken (7a, b) dadurch, daß an der Stelle von  $\ln (\bar{\omega})^2$  bzw.  $\ln \bar{\omega}^2$  in beiden Fällen  $\ln \omega^2$  steht. Da die Glieder  $u_{sJ}$  in (5) exakt behandelt werden, die logarithmische Mittelwertbildung ziemlich unempfindlich gegen Schwankungen ist und außerdem durch die Ableitung konstante Glieder wegfallen,

<sup>18</sup> BORN, M., u. M. BRADBURN: Proc. Cambridge Phil. Soc. **39**, 104 (1943).

<sup>19</sup> GOW, M.M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **40**, 151 (1944).

dürfte die Näherung (8) im ganzen Temperaturbereich einigermaßen gut sein. Mit ihr erhält man aus (5)

$$\frac{\partial F_s}{\partial p_\gamma} = \frac{U_s}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial p_\gamma}. \quad (9)$$

Der wesentliche Vorteil der Näherung (9) ist, daß man den Mittelwert des Frequenzquadrates  $\bar{\omega}^2$  ohne spezielle Kenntnisse über das Spektrum durch die Spur der Kopplungsparameter ausdrücken kann. Es gilt\*

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{3MN} \frac{\partial^2 \Phi(\dots x_\mu \dots)}{\partial x_\delta^2} \Big|_{x_\mu = \bar{x}_\mu} = \frac{1}{3MN} \Phi_{\delta\delta}, \quad (10)$$

wobei  $M$  die Masse der Atome bedeutet.

Setzt man die freie Energie in der quasiharmonischen Näherung (3a) in die Variationsgleichungen (1a) ein und berücksichtigt die Näherung (9), so erhält man

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_\gamma} + \frac{U_s}{2\Phi_{\delta\delta}} \frac{\partial}{\partial p_\gamma} \Phi_{\delta\delta} = 0, \quad (11)$$

wobei sich alle Größen auf die thermischen Mittellagen  $\bar{x}_\mu$  im gestörten Kristall beziehen.

Da diese Lagen unbekannt sind, wird man  $\Phi$ ,  $U_s$  und  $\Phi_{\delta\delta}$  nach den Verschiebungen  $s_\mu$  aus bekannten Ausgangslagen  $\bar{X}_\mu$  entwickeln. Bei einer Leerstelle wird man vermuten, daß die Verschiebungen sämtlicher Nachbaratome aus den thermischen Mittellagen im *idealen* Gitter klein sind. Als Ausgangslagen sollen daher diese gewählt werden. Dagegen sind die Verschiebungen der ersten Nachbarn eines Zwischengitteratoms sicher groß. Man geht daher bei diesen zweckmäßig von anderen, durch Versuch ermittelten Lagen aus. Bei den restlichen Atomen wird man dann wieder die Lagen im idealen Gitter als Ausgangslagen verwenden.

Über die Lagen  $\bar{x}_\mu$  hängen  $\Phi$ ,  $U_s$  und  $\Phi_{\delta\delta}$  von den Parametern  $p_\gamma$  ab. Statt nach den Verschiebungen  $s_\mu$  aus den Lagen  $\bar{X}_\mu$  wird man daher nach Abweichungen  $\delta_\gamma$  der Parameter  $p_\gamma$  von den Ausgangswerten  $P_\gamma$  entwickeln. Es gilt

$$\bar{x}_\mu = \bar{X}_\mu + s_\mu; \quad p_\gamma = P_\gamma + \delta_\gamma. \quad (12a, b)$$

Statt  $\Phi$ ,  $U_s$  und  $\Phi_{\delta\delta}$  entwickeln wir  $\Phi$  und  $F_s$  nach den  $\delta_\gamma$  bis zu quadratischen Gliedern. Die Entwicklungskoeffizienten sind im Gegensatz zu (10) Ableitungen nach den Parametern  $p_\gamma$ , genommen an den Ausgangslagen  $P_\gamma$ , und sollen daher mit einer Tilde  $\sim$  versehen werden. Ebenso seien  $\Phi(\dots \bar{X}_\mu(P_\gamma) \dots)$  und  $F_s(\dots \omega_J(\dots \bar{X}_\mu(P_\gamma) \dots) \dots, T)$  mit  $\tilde{\Phi}$  und  $\tilde{F}_s$

\* Über doppelt auftretende Indizes wird summiert;  $\delta = 1 \dots 3N$ .

abgekürzt. Die Entwicklung liefert dann unter Beachtung der Summenkonvention

$$\left. \begin{aligned} & \Phi(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots) - \tilde{\Phi} - \tilde{\Phi}_\alpha \delta_\alpha + \frac{1}{2} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta} \delta_\alpha \delta_\beta + \dots \\ & F_s(\dots \omega_J(\dots \bar{x}_\mu(p_\gamma) \dots) \dots, T) = \tilde{F}_s + \tilde{F}_{s\alpha} \delta_\alpha + \frac{1}{2} \tilde{F}_{s\alpha\beta} \delta_\alpha \delta_\beta + \dots \end{aligned} \right\} \quad (13a, b)$$

mit  $\alpha, \beta = 1 \dots m$ .

Nach Gl. (11) ist, bezogen auf  $p_\alpha = P_x$

$$\tilde{F}_{s\alpha} = \frac{\tilde{U}_s}{2 \tilde{\Phi}_{\delta\delta}} \tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha}. \quad (14)$$

Durch Differentiation nach  $p_\beta$  erhält man hieraus

$$F_{s\alpha\beta} = \frac{\partial \tilde{U}_s}{\partial p_\beta} \frac{\tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha}}{2 \tilde{\Phi}_{\delta\delta}} - \frac{\tilde{U}_s}{2} \frac{\tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha} \tilde{\Phi}_{\delta'\delta', \beta}}{(\tilde{\Phi}_{\delta\delta})^2} + \frac{\tilde{U}_s}{2 \tilde{\Phi}_{\delta\delta}} \tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha\beta}. \quad (15)$$

$\tilde{U}_s$  und die Summen beziehen sich auf das Gitter mit Fehlstelle, aber unverschobenen Lagen der Nachbaratome\*. Bei makroskopischen Kristallen ( $N$  groß) ist die Wechselwirkung eines einzelnen Atoms mit anderen Atomen gegenüber allen übrigen Wechselwirkungen vernachlässigbar. Man kann daher  $\tilde{U}_s \approx U_s^{id} = N \bar{u}_s$  setzen, wobei  $U_s^{id}$  den Schwingungsanteil der inneren Energie im idealen Kristall bedeutet.  $\bar{u}_s$  ist der mittlere Schwingungsanteil der inneren Energie pro Atom. Analog wird  $\tilde{\Phi}_{\delta\delta} \approx \Phi_{\delta\delta}^{id} = N \Phi_{\xi\xi}^{id}$  wobei sich  $\xi = 1, 2, 3$  auf die Koordinaten eines einzelnen Atoms im idealen Gitter bezieht. Im Gegensatz hierzu hängen  $\partial \tilde{U}_s / \partial p_\beta$  und  $\tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha}$  nur von den Koordinaten einzelner Atome ab und sind bei der Vernachlässigung von Oberflächeneffekten unabhängig von  $N$ \*\* . Für Zentralkräfte beschreibt, wie später gezeigt wird,  $\tilde{\Phi}_{\delta\delta, \alpha}$  die Wechselwirkung der Fehlstelle mit dem Atom der Koordinate  $\alpha$ . Die beiden ersten Ausdrücke in (15) nehmen daher mit wachsendem  $N$  proportional  $N^{-1}$  ab, während der dritte Ausdruck konstant bleibt. Im folgenden soll daher nur dieser berücksichtigt werden. Für  $\tilde{U}_s$  und  $\tilde{\Phi}_{\delta\delta}$  werden die Werte des idealen Gitters eingesetzt.

Differenziert man (13a, b) nach  $\delta_\gamma$  und berücksichtigt (14) und das letzte Glied von (15), so erhält man aus (11) mit der Abkürzung

$$A \equiv \frac{U_s^{id}}{\Phi_{\delta\delta}^{id}} = \frac{\bar{u}_s}{\Phi_{\xi\xi}^{id}} \quad (16)$$

\* Die Wahl anderer Ausgangslagen bei den ersten Nachbarn eines Zwischengitteratoms ändert die folgende Überlegung nicht.

\*\* Für  $\frac{\partial \tilde{U}_s}{\partial p_\beta}$  gilt dies in der Näherung (8); für  $T=0$  ist  $\frac{\partial \tilde{U}_s}{\partial p_\beta} = \frac{\partial \tilde{F}_s}{\partial p_\beta}$  [vgl. (7)], während  $\tilde{U}_s$  für hohe Temperaturen von  $p_\beta$  überhaupt unabhängig ist.

als Variationsgleichung bezüglich des Parameters  $p_\gamma$  in linearer Näherung

$$\tilde{\Phi}_\gamma + \frac{A}{2} \tilde{\Phi}_{\delta\delta,\gamma} + \left( \tilde{\Phi}_{\alpha\gamma} + \frac{A}{2} \tilde{\Phi}_{\delta\delta,\alpha\gamma} \right) \delta_\alpha = 0. \quad (17)$$

Bei der Differentiation wurde von den aus der Definition folgenden Beziehungen  $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta} = \tilde{\Phi}_{\beta\alpha}$  und  $\tilde{\Phi}_{\delta\delta,\alpha\beta} = \tilde{\Phi}_{\delta\delta,\beta\alpha}$  Gebrauch gemacht.

Im Hinblick auf die Anwendung in Abschnitt 5 seien die Gln. (17) noch für Zentralkräfte ausgegeben. Für diese ist die gesamte potentielle Energie  $\Phi = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \varphi^{nn'}$  gleich der Summe der potentiellen Energien  $\varphi^{nn'} \equiv \varphi(|\mathbf{r}^n - \mathbf{r}^{n'}|)$  zwischen den Atomen an den Lagen  $\mathbf{r}^n$  und  $\mathbf{r}^{n'}$ . Die Variationsgleichung für den Parameter  $p_\gamma$  lautet in diesem Fall, wie hier ohne Beweis angegeben sei,

$$\sum_n (\tilde{\varphi}_\gamma^{mn} + A (\Delta \tilde{\varphi})_\gamma^{mn}) + \sum_{n,\alpha} (\tilde{\varphi}_{\gamma\alpha}^{mn} + A (\Delta \tilde{\varphi})_{\gamma\alpha}^{mn}) (\delta_\alpha^m - \delta_\alpha^n) = 0. \quad (18)$$

Hierbei bedeuten  $\tilde{\varphi}_\gamma^{mn}$  und  $\tilde{\varphi}_{\gamma\alpha}^{mn}$  Ableitungen von  $\varphi^{mn}$  nach den Parametern  $p_\gamma$  bzw.  $p_\alpha$  an der Stelle  $P_\gamma, P_\alpha$ ,  $\Delta$  den Laplace-Operator und  $\delta_\alpha^m$  die Änderung von  $p_\alpha$  durch Verschiebung des Atoms  $m$ .

Im *idealen* Gitter verschwindet die Summe der ersten Ableitungen  $\sum_n \frac{\partial \tilde{\varphi}^{mn}}{\partial \bar{x}_\xi^m}$  des Potentials nach den mittleren thermischen Lagen  $\bar{x}_\xi^m$  in beliebiger Richtung  $\xi$ ,  $\xi = 1, 2, 3$ , da im Gleichgewicht keine Kräfte auf die Atome ausgeübt werden\*. Dies gilt unabhängig von der Art des Potentials und damit auch für die Summe  $\sum_n \frac{\partial (\Delta \tilde{\varphi})^{mn}}{\partial \bar{x}_\xi^m}$ . Wählt man für die Parameter  $p_\gamma, p_\alpha$  die thermischen Mittellagen  $\bar{x}_\xi^m, \bar{x}_\eta^n$ , ( $\eta = 1, 2, 3$ ), so beschreibt daher die erste Summe in (18) im gestörten Gitter nur die unmittelbare Wechselwirkung des Atoms  $m$  in Richtung  $\xi$  mit der Fehlstelle (und eventuell mit den verschobenen Ausgangslagen der ersten Nachbarn des Zwischengitteratoms). Für eine *Leerstelle* an der Stelle (000) wird

$$\sum_n (\tilde{\varphi}_\xi^{mn} + A (\Delta \tilde{\varphi})_\xi^{mn}) = - (\tilde{\varphi}_\xi^{m0} + A (\Delta \tilde{\varphi})_\xi^{m0}). \quad (19)$$

Damit lautet Gl. (18) für diese spezielle Wahl der Parameter

$$\tilde{\varphi}_\xi^{m0} + A (\Delta \tilde{\varphi})_\xi^{m0} = \sum_{n,\eta} (\tilde{\varphi}_{\xi\eta}^{mn} + A (\Delta \tilde{\varphi})_{\xi\eta}^{mn}) (s_\eta^m - s_\eta^n). \quad (20)$$

Gl. (20) ist die Gleichgewichtsbedingung  $\partial F / \partial \bar{x}_\xi^m = 0$  für das Atom  $m$  in Richtung  $\xi$  und sagt aus, daß die von der Leerstelle auf dieses Atom ausgeübte Kraft die Verschiebungen  $s_\eta^m - s_\eta^n$  zwischen dem Atom  $m$

\* Hierbei wird ein Periodizitätsvolumen vorausgesetzt oder es werden Oberflächeneffekte vernachlässigt.

und allen übrigen Atomen hervorruft. Durch die Temperaturbewegung treten zusätzliche Kräfte auf. Die Temperatur ist sowohl im Faktor  $A$  als auch in den durch die thermischen Mittellagen im idealen Gitter bestimmten Ableitungen der potentiellen Energie enthalten.

### b) Einteilung in Gitter und Kontinuum

Sind die Verschiebungen der Atome in einem Teil des Kristalls klein und ändern sich über mehrere Atomabstände nur wenig, so lassen sie sich in diesem durch ein Verschiebungsfeld  $\vec{s}(\mathbf{r})$  eines elastischen Kontinuums ersetzen. Nimmt man dies für hinreichend weit von der Fehlstelle entfernte Atome an, so kann man die Einteilung in Gitter und Kontinuum im Prinzip konsequent durchführen: Atome im Gitterteil (Umgebung der Fehlstelle) werden gittertheoretisch behandelt. Von den kontinuumstheoretisch behandelten Atomen des restlichen Kristalls setzt man voraus, daß ihre Verschiebungen näherungsweise den Gleichungen für das elastische Kontinuum genügen. Die potentielle Energie setzt sich dann aus den Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Gitterteil  $\Phi_G$ , der Wechselwirkungsenergie  $\Phi_{GK}$  zwischen Gitter und Kontinuum und der Energie des elastischen Kontinuums  $\Phi_K$  zusammen, d.h. es ist  $\Phi = \Phi_G + \Phi_{GK} + \Phi_K$ . Im Falle des *kräftefreien* Kontinuums enthält  $\Phi_K$  nur die in den Verschiebungen quadratischen Anteile der Wechselwirkungsenergie der Atome des Kontinuumteils. In den Verschiebungen lineare Anteile verschwinden infolge der Gleichgewichtsbedingung.

Die Wechselwirkungsenergie  $\Phi_{GK}$  zwischen Gitter und Kontinuum wird gittertheoretisch behandelt. Sie umfaßt nach (17) bzw. (20), da die Fehlstelle zum Gitterteil gehört, lineare und quadratische [in (17) bzw. (20) wegen der Differentiation konstante und lineare] Anteile in den Verschiebungen der Atome. Die linearen Anteile entsprechen kontinuumstheoretisch Punktkräften an denjenigen Stellen im Kontinuum, an denen mit Gitteratomen in Wechselwirkung befindliche Atome sitzen.

Die Wahl der Berandung des Kontinuumsteils ist um maximal einen Atomabstand willkürlich. Da die Verschiebungsenergie bei Punktdefekten stark in der Nähe der Fehlstelle lokalisiert ist, ist diese Wahl nicht sehr kritisch, falls hinreichend viele Atome gittertheoretisch behandelt werden. Liegt die Fehlstelle an einer symmetrischen Lage im Gitter (Leerstelle, symmetrisch gelegenes Zwischengitteratom), so wird als Berandung zweckmäßig eine Kugeloberfläche gewählt. Ist das Potential von kurzer Reichweite, so werden praktisch nur auf dem Rand des Kontinuums befindliche Atome Kräfte durch den Gitterteil erfahren. In diesem Fall wird das Verschiebungsfeld für ein kräftefreies Kontinuum mit vorgeschriebener Oberflächenverschiebung eine gute Näherungslösung sein. Für die Oberflächenverschiebung macht man

einen plausiblen Ansatz mit einem oder mehreren Parametern, die zusammen mit den Verschiebungen der Atome des Gitterteils durch Variation bestimmt werden. Bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie  $\Phi_{GK}$  (aber nicht beim Verschiebungsfeld!) werden auch die Wechselwirkungen zwischen im Inneren des Kontinuums gelegenen Atomen und Gitteratomen berücksichtigt.

Der einfachste Ansatz ist eine winkelunabhängige Radialverschiebung der Kontinuumsoberfläche, wie sie etwa durch Einpressen einer Kugel in eine Hohlkugel mit etwas kleinerem Radius im Kontinuum erreicht wird. Ihm entspricht im unendlichen, isotropen Kontinuum ein Verschiebungsfeld

$$s_{\xi} = \frac{x_{\xi}}{r^3} \delta_K, \quad \xi = 1, 2, 3 \quad (\text{I})$$

(Fehlstelle an der Stelle  $r = \{x_{\xi}\} = 0$ ), wobei der Parameter  $\delta_K$  durch Variation zu bestimmen ist. Dieselbe Verschiebung erzeugen drei gleich große, aufeinander senkrecht stehende Doppelkräfte ohne Moment im isotropen unendlichen Kontinuum.

Im *kubisch* anisotropen Kontinuum gibt es keine durch elementare Funktionen darstellbare exakte Lösung für das Verschiebungsfeld derselben Doppelkräfte. Näherungslösungen lassen sich angeben, sind aber ziemlich kompliziert\*. Es wird daher ein zweiter, einfacherer Ansatz mit zwei Parametern  $\delta_K$  und  $\delta'_K$  gewählt, der ebenfalls nur Radialverschiebungen beinhaltet, aber die Gleichungen für das elastische Kontinuum nicht exakt erfüllt:

$$s_{\xi} = \frac{x_{\xi}}{r^3} \left( \delta_K + \frac{\delta'_K}{r^4} \left( \sum_{\varrho=1}^3 x_{\varrho}^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right). \quad (\text{II})$$

\* Durch Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen läßt sich eine Näherungslösung proportional  $r^{-2}$  ableiten, aus der sich durch Differentiation weitere Lösungen gewinnen lassen. Sie lautet

$$s_{\xi} = B \left( a \frac{x_{\xi}}{r^3} + b \frac{x_{\xi}}{r^7} \sum_{\varrho=1}^3 x_{\varrho}^4 + c \frac{x_{\xi}^3}{r^5} + d \frac{x_{\xi}^5}{r^7} \right) \quad (\text{21})$$

mit den Konstanten ( $c_{11}, c_{12}, c_{44}$  elastische Konstanten)

$$a = -\frac{1}{30} (c_{11} - c_{12})^2 + \frac{2}{15} c_{44} (c_{11} - c_{12}) + \frac{3}{15} c_{44}^2,$$

$$b = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})^2 - 2c_{44} (c_{11} - c_{12} - c_{44}),$$

$$c = \frac{4}{5} (c_{11} - c_{12})^2 - 4c_{44} (c_{11} - c_{12}) + \frac{2}{5} c_{44}^2$$

und

$$d = - (c_{11} - c_{12})^2 + 4c_{44} (c_{11} - c_{12} - c_{44}).$$

Für Isotropie wird  $a = \frac{24}{45} \cdot c_{44}^2$  und  $b = c = d = 0$ . Gl. (21) verdanke ich im wesentlichen Herrn Dr. E. KRÖNER (vgl. auch <sup>20,21</sup>).

<sup>20</sup> KRÖNER, E.: Kontinuums-theorie der Versetzungen und Eigenspannungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

<sup>21</sup> KRÖNER, E.: Z. Physik **141**, 386 (1955).

Im Gegensatz zu (21) wird in (II) das Verhältnis  $\delta_K/\delta'_K$  erst durch Variation bestimmt. Das zweite Glied in (II) berücksichtigt die Anisotropie.

Verwendet man eine Gl. (8) entsprechende Näherung für das Frequenzspektrum des idealen Kristalls, so läßt sich ähnlich wie die potentielle Energie  $\Phi$  auch die freie Energie  $F$  des Gesamtkristalls in einen Gitterteil  $F_G$ , einen Wechselwirkungsteil  $F_{GK}$  und einen Kontinuums-  
teil  $F_K$  aufteilen, d.h. es gilt  $F = F_G + F_{GK} + F_K$ . Man berechnet  $F_K$  in Abhängigkeit von den Parametern  $\delta_K$  und  $\delta'_K$

$$F_K = \int f(\mathbf{r}) d\tau \quad (22)$$

mit Hilfe der Dichte der freien Energie ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3$ )

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta, \gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \varepsilon_{\gamma\delta}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

$C_{\alpha\beta, \gamma\delta}$  sind die isothermen elastischen Konstanten des idealen Kristalls. Sie lassen sich unter speziellen Annahmen über die Wechselwirkung zwischen den Atomen durch atomistische Daten ausdrücken (vgl. z.B.<sup>14-16</sup>).  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  sind die durch  $\mathbf{s}^\infty = \{s_\xi\}$  nach (I) bzw. (II) hervorgerufenen Verzerrungen.

Bei den *kubischen* Gittern sind (in der Voigtschen Bezeichnungsweise) nur  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  ungleich Null. Man erhält mit den Invarianten  $\Theta = \varepsilon_{\alpha\alpha}$  und  $\Delta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\beta\beta} - \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta})$

$$f = \frac{c_{11}}{2} \Theta^2 - (c_{11} - c_{12}) \Delta + \frac{1}{2} (2c_{44} - c_{11} + c_{12}) (\varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - \varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\alpha\alpha}). \quad (24)$$

Begrenzt man das Kontinuum durch eine Hohlkugel mit dem Radius  $r_K$ , so erhält man für den Ansatz (II) durch Integration von (22) mit (24) über Kugelkoordinaten nach einiger Zwischenrechnung\*

$$F_K = \frac{\pi}{r_K^3} \left\{ (c_{11} - c_{12}) (4\delta_K^2 + 0,32\delta_K'^2) + (2c_{44} - c_{11} + c_{12}) (2,40\delta_K^2 + 0,23\delta_K\delta_K' + 0,19\delta_K'^2) \right\}. \quad (25)$$

Hieraus folgt die freie Energie für den Ansatz (I) durch Nullsetzen von  $\delta'_K$ . Bei Isotropie verschwindet das zweite Glied wegen der Isotropiebedingung.

Die freie Energie  $F$  ist nach Gitter- und Kontinuumsparametern zu variieren. Als Gitterparameter  $\delta_\nu$  in Gl. (17) seien die Verschiebungen  $s_\mu$  Gl. (12a) aus den thermischen Mittellagen im idealen Kristall gewählt, d.h. es werde  $\delta_\mu = s_\mu$  gesetzt. Die Kontinuumsparameter  $\delta_K, \delta'_K$  sind, wie man aus den Ansätzen (I) und (II) ersieht,

$$\delta_K = r_K^2 s_K, \quad \delta'_K = r_K^2 s'_K, \quad (26)$$

\* Da die Energie stark in der Nähe der Fehlstelle lokalisiert ist, kann man über das unendliche Kontinuum mit Ausschluß der Hohlkugel integrieren.

wobei  $s_K, s'_K$  die Verschiebungen an der Oberfläche der Hohlkugel im Kontinuum sind.

Entsprechend den beiden Arten von Parametern zerfallen die Variationsgleichungen in zwei Gruppen:

Für die Variation nach den Gitterparametern (Verschiebungen der Atome im Gitterteil) gilt (17) mit  $\delta_\mu = s_\mu$ , wobei für die Verschiebungen der Atome im Kontinuumsteil die Beziehungen (I) oder (II) einzusetzen sind.

Im Kontinuumsteil wird die freie Energie nach den Parametern  $\delta_K, \delta'_K$  bzw.  $s_K, s'_K$  variiert. Von diesen hängen die Wechselwirkungsenergie  $F_{GK}$  und die Kontinuumsenergie  $F_K$  ab. Für  $F_K$  ist Gl. (25) einzusetzen.  $F_{GK}$  wird gittertheoretisch behandelt; die Parameter  $\delta_K, \delta'_K$  sind daher mit Gittergrößen in Beziehung zu setzen. Der Verschiebung  $s_K = \delta_K/r_K^2$  des Kontinuumrandes entsprechen die Verschiebungen  $s_\mu$  nach Ansatz (I) bzw. (II) aller Atome im Kontinuum. Für den Ansatz (I) erhält man unter Beachtung der Summenkonvention

$$\frac{\delta F_{GK}}{\delta \delta_K} = \frac{\partial F_{GK}}{\partial s_\mu} \frac{\partial s_\mu}{\partial \delta_K} = \frac{\partial F_{GK}}{\partial s_\mu} \frac{\bar{x}_\mu}{\bar{r}^3}, \quad (27)$$

wobei sich  $\bar{x}_\mu$  und  $\bar{r}$  auf die thermischen Mittellagen der Atome beziehen und über alle Atome im Kontinuum zu summieren ist, die mit dem Gitterteil einschließlich Fehlstelle in Wechselwirkung stehen.  $F_{GK}$  kann auch Nichtzentralkräfte enthalten. Für  $\partial F_{GK}/\partial s_\mu$  gelten die Umformungen von Abschnitt a. Die Variationsgleichung  $\frac{\partial}{\partial \delta_K} (F_K + F_{GK}) = 0$  lautet somit analog (17) unter Berücksichtigung von (27)

$$\frac{\bar{x}_\mu}{\bar{r}^3} \left[ \tilde{\Phi}_\mu + \frac{A}{2} \tilde{\Phi}_{\delta\delta\mu} + \left( \tilde{\Phi}_{\mu\alpha} + \frac{A}{2} \tilde{\Phi}_{\delta\delta\mu\alpha} \right) s_\alpha \right] + \frac{\partial F_K}{\partial \delta_K} = 0. \quad (28)$$

Die Summation  $\alpha$  erfolgt über alle Gitteratome einschließlich Fehlstelle. Die Koeffizienten  $\tilde{\Phi}_\mu, \tilde{\Phi}_{\delta\delta\mu}$  usw. sind Ableitungen der potentiellen Energie nach den Verschiebungen  $s_\delta, s_\mu, s_\alpha$  bzw. Atomkoordinaten  $x_\delta, x_\mu, x_\alpha$ , bezogen auf die Entwicklungslagen, und enthalten nur Wechselwirkungsanteile zwischen Gitter und Kontinuum.

Für Zentralkräfte und eine Leerstelle im Koordinatenursprung erhält man aus (20)

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{m, \xi}^{\text{Kontin.}} \frac{\bar{x}_\xi^m}{\bar{r}^3} (\tilde{\varphi}_\xi^{\text{mo}} + A(\Delta\tilde{\varphi})_\xi^{\text{mo}}) \\ &= \sum_{m, \xi}^{\text{Kontin.}} \sum_{n, \eta}^{\text{Gitter}} \frac{\bar{x}_\xi^m}{\bar{r}^3} (\tilde{\varphi}_{\xi\eta}^{\text{mn}} + A(\Delta\tilde{\varphi})_{\xi\eta}^{\text{mn}}) (s_\eta^m - s_\eta^n) + \frac{\partial F_K}{\partial \delta_K} \end{aligned} \right\} \quad (28a)$$

Analoge Gleichungen folgen für Ansatz (II) und Variation nach  $\delta'_K$ .

Die Verschiebung  $s_K$  ist (vgl. Abschn. 3) proportional der Volumänderung  $\Delta V$  des Kristalls durch die Fehlstelle. Volumabhängige Anteile der freien Energie (z.B. die Fermi-Energie der Metallelektronen) lassen sich daher durch  $s_K$  leicht berücksichtigen.

### 3. Volumänderung

Im Abschnitt 2b wurde der Einfachheit halber angenommen, daß das Kontinuum durch die im Gitter symmetrisch gelegene Fehlstelle nur Radialverschiebungen erfährt. Als Kontinuumsberandung wurde eine Kugeloberfläche gewählt. Im *unendlichen* Kristall ist dann die Volumänderung durch die Verschiebung dieser Oberfläche infolge der Wechselwirkung mit dem Gitterteil einschließlich Fehlstelle gegeben. Man erhält für die Verschiebungsfelder  $\vec{s}^\infty$  nach den Ansätzen (I) und (II) mit (26) durch Integration über eine beliebige Kugeloberfläche im Kontinuum mit der Fehlstelle als Kugelmittelpunkt

$$\Delta V^\infty = \int \vec{s}^\infty d\vec{f} = 4\pi r_K^2 s_K. \quad (29)$$

Im *endlich* ausgedehnten Kristall kommt hierzu eine zusätzliche Volumänderung  $\Delta V^I$  durch den „Spiegelterm“<sup>22, 23</sup>. Dieser folgt aus der Forderung, daß die Oberfläche des Kristalls spannungsfrei sein muß, daß also die an einer gedachten Oberfläche im unendlichen Kontinuum durch  $\vec{s}^\infty$  hervorgerufenen Spannungen an der wirklichen Kristalloberfläche durch entgegengesetzt gleich große Spannungen kompensiert werden müssen. Diese zusätzlichen Spannungen haben Verschiebungen zur Folge, die eine Volumänderung  $\Delta V^I$  bewirken.

Denkt man sich den Kristall in Form einer Kugel mit der Fehlstelle im Zentrum gegeben, so benötigt man zur Berechnung von  $\Delta V^I$  nur den durch  $\vec{s}^\infty$  an der gedachten Oberfläche  $F$  erzeugten Druck

$$p = \frac{\bar{K}_n}{F} = \frac{1}{F} \int \sigma_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta df = \frac{1}{F} \int C_{\alpha\beta, \gamma\delta} n_\alpha n_\beta \varepsilon_{\gamma\delta} df. \quad (30)$$

$\bar{K}_n$  ist die durch  $\vec{s}^\infty$  erzeugte Kraft in Richtung der Flächennormalen ( $n_\alpha$ ), gemittelt über  $F$ ,  $((\sigma_{\alpha\beta}))$  der Spannungstensor. Zur Kompensation an der wirklichen Oberfläche ist der Druck  $-p$  notwendig, der die Volumänderung

$$\Delta V^I = -V\kappa p \quad (31)$$

mit der Kompressibilität  $\kappa$  bewirkt. Für die Verschiebung  $\vec{s}^\infty$  nach Ansatz (II) ergibt sich für kubische Kristalle

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta V^I}{\Delta V^\infty} &= \frac{4}{3} \kappa \left[ c_{44} + \frac{1}{5} (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \left( 1 - \frac{8}{105} \frac{s'_K}{s_K} \right) \right] \\ &\approx \frac{4}{15} \kappa (2G_1 + 3G_2). \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

<sup>22</sup> ESHELBY, J.D.: Solid State Physics, Vol. 3, p. 107ff.

<sup>23</sup> ESHELBY, J.D.: J. Appl. Phys. **25**, 255 (1954).

$G_1$  und  $G_2$  sind die Schubmoduln. Im Falle der Isotropie ( $G_1 = G_2$ ) ist (32) identisch mit dem von ESHELBY<sup>22, 23</sup> abgeleiteten Ausdruck. Da  $\kappa$ ,  $G_1$  und  $G_2$  stets positiv sind, bewirkt der Spiegelterm eine Vergrößerung der Volumänderung.

#### 4. Verschiebungsenergie

Bei bekannten Verschiebungen läßt sich im Rahmen der verwendeten Näherungen die Verschiebungsenergie, d.h. die Änderung  $\Delta F$  der freien Energie durch die Verschiebungen der Nachbaratome der Fehlstelle aus den mittleren thermischen Lagen im idealen Gitter berechnen. Nach (3a) und (13a, b) ist  $\Delta F$  in Abhängigkeit von den Parametern  $\delta_\alpha$ ,  $\delta_\beta$  in quadratischer Näherung

$$\Delta F = (\tilde{\Phi}_\alpha + \tilde{F}_{s\alpha}) \delta_\alpha + \frac{1}{2} (\tilde{\Phi}_{\alpha\beta} + \tilde{F}_{s\alpha\beta}) \delta_\alpha \delta_\beta. \quad (33)$$

In der Näherung, in der sich die Verschiebungen  $s_\mu$  durch die  $\delta_\alpha$  darstellen lassen, ist dann (33) identisch mit der Verschiebungsenergie.

Unter Vernachlässigung der Glieder proportional  $N^{-1}$  in  $\tilde{F}_{s\alpha\beta}$  lassen sich die in den Parametern quadratischen Ausdrücke mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen (17) eliminieren. Zu diesem Zweck ersetzt man in (17)  $\mu$  durch  $\beta$ , multipliziert alle Gleichungen mit  $\delta_\beta$  und summiert über alle  $\beta$ . Man erhält

$$\Delta F = \frac{1}{2} (\tilde{\Phi}_\alpha + F_{s\alpha}) \delta_\alpha. \quad (34)$$

Analog wird für Zentralkräfte

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{m, n, \xi} (\tilde{\varphi}_\xi^{mn} + A(\Delta \tilde{\varphi})_\xi^{mn}) \delta_\alpha^m. \quad (35)$$

Für eine Leerstelle im Koordinatenursprung und bei Ersetzen der Parameter durch die Verschiebungen läßt sich wieder Gl. (19) einsetzen; damit wird

$$\Delta F = -\frac{1}{2} \sum_{m, \xi} (\tilde{\varphi}_\xi^{m0} + A(\Delta \tilde{\varphi})_\xi^{m0}) s_\xi^m. \quad (36)$$

Die durch die Leerstelle bewirkte Verschiebungsenergie der Nachbaratome läßt sich somit durch die unmittelbare Wechselwirkung der Atome mit dem fehlenden Atom allein ausdrücken. Bei der Berechnung der gesamten Bildungsenergie (freien Energie) der Fehlstelle sind noch die Anteile im unverzerrten Gitter zu berücksichtigen.

#### 5. Struktur einer Leerstelle im Edelgasgitter

Die vorliegenden Berechnungen sollen an einem einfachen Modell erläutert werden. Als solches eignet sich eine Leerstelle im Edelgasgitter unter Beschränkung auf die Wechselwirkung nächster und übernächster Nachbarn. Bei den Edelgasen kann man sich in guter Näherung auf

Zentralkräfte zwischen den Atomen beschränken. Man verwendet gewöhnlich ein Potential der Form<sup>10, 24</sup>

$$\varphi(R) = \sigma \left[ \left( \frac{b}{R} \right)^{10} - \left( \frac{b}{R} \right)^6 \right] \quad (37)$$

und bestimmt die Konstanten  $\sigma$ ,  $b$  aus empirischen Daten. Die Wahl eines „6–12“-Potentials an Stelle dieses 6–10-Potentials liefert in unserem Fall um etwa 10 bis 20% abweichende Ergebnisse. Einschneidender ist die Beschränkung auf Wechselwirkung der 12 nächsten und 6 übernächsten Nachbarn im kubisch flächenzentrierten Gitter. Sie soll in der Zusammenfassung diskutiert werden.

Die statischen Berechnungen in Abschnitt a) gelten allgemein für alle Edelgase. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen und der Verschiebungsenergie wurde für Argon und Krypton berechnet. Für Argon erhält man aus den Meßwerten für die statische Gitterkonstante  $a_0 = 5,40 \cdot 10^{-8}$  cm und für die statische Kompressibilität  $\kappa_0 = 0,43 \cdot 10^{-10}$  dyn<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup><sup>24</sup> die Konstanten  $b = 3,40 \cdot 10^{-8}$  cm und  $\sigma = 1,03 \cdot 10^{-13}$  erg =  $6,46 \cdot 10^{-2}$  eV, für Krypton aus  $a_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  cm und der Sublimationswärme  $\varepsilon_0 = 2,58 \cdot 10^{-14}$  erg<sup>25</sup>  $b = 3,58 \cdot 10^{-8}$  cm und  $\sigma = 1,45 \cdot 10^{-13}$  erg. Hierbei wurde die Gleichgewichtsbedingung

$$\varphi'(a_0) = -\sqrt{2} \varphi' \left( \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right) \quad (38)$$

benutzt.

Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, daß die Atome  $m$  im Gitterteil nur Radialverschiebungen  $s_m$  ausführen\*, daß also

$$s_{\eta}^m = s_m \frac{x_{\eta}^m}{r^m} \quad (39)$$

gilt. Es wird somit statt nach  $s_{\eta}^m$  nach  $s_m$  variiert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich bei der Variation nach  $s_m$  gleichzeitig die Lagen aller Atome mit gleichem Abstand von der Fehlstelle ändern. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Summen über  $\xi$  und  $\eta$  in (20) und (28a) mit Hilfe der Beziehungen ( $\delta_{\xi\eta}$  Kronecker-Symbol)

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\xi}^{mn} &= \frac{\varphi'(R)}{R} (x_{\xi}^m - x_{\xi}^n) \\ \varphi_{\xi\eta}^{mn} &= \frac{1}{R^2} \left( \varphi''(R) - \frac{\varphi'(R)}{R} \right) (x_{\xi}^m - x_{\xi}^n) (x_{\eta}^m - x_{\eta}^n) + \frac{\varphi'(R)}{R} \delta_{\xi\eta} \end{aligned} \right\} \quad (40a, b)$$

\* Dies ist für alle Atome, die in den kristallographischen Richtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ , und  $\langle 111 \rangle$  zur Fehlstelle liegen, streng der Fall.

<sup>24</sup> HENKEL, J.H.: J. Chem. Phys. **23**, 681 (1955).

<sup>25</sup> HIRSCHFELDER, J.O., C.F. CURTISS u. R.B. BIRD: Molekular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley 1954.

und völlig analogen Ausdrücken für  $(\Delta q)_{\xi}^{mn}$  und  $(\Delta q)_{\xi\eta}^{mn}$  mit  $\Delta = \frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR}$  leicht ausführen. Die etwas komplizierten Gleichungen sollen hier nicht angegeben werden.

### a) Statische Verschiebungen

Bei der Temperatur  $T=0$  und Vernachlässigung der Nullpunktsenergie verschwinden in den Variationsgleichungen (20) und (28a) die Glieder proportional  $A$ , da  $A \sim U_s = 0$  ist. Die Ableitungen des Potentials beziehen sich in diesem Fall auf die statischen Ruhelagen der Atome im idealen Gitter. Die in der Kontinuumsenergie  $F_K$  auftretenden isothermen elastischen Konstanten des k.f.l.z. Kristalls wurden von LUDWIG<sup>15</sup> für Zentralkräfte und Wechselwirkung nächster Nachbarn in quasiharmonischer Näherung explizit berechnet. Sie lassen sich leicht für die Wechselwirkung erster und zweiter Nachbarn verallgemeinern und lauten im klassischen Grenzfall

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) &= \frac{1}{2a_0} \left( \varphi'' \left( \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right) + 4\varphi''(a_0) - \frac{3}{a_0} \varphi'(a_0) \right) \\ c_{44} &= \frac{1}{a_0} \left( \varphi'' \left( \frac{a_0}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{a_0} \varphi'(a_0) \right). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

In die Variationsgleichungen (20) und (28a) gehen somit nur die ersten und zweiten Ableitungen des Potentials und die Geometrie des Gitters ein. Setzt man (37), (40a, b) und (41) in (20) und (28a) ein und berücksichtigt die Gleichgewichtsbedingung (38), so zeigt sich, daß die Verschiebungen  $s_{m1}/a_0$ ,  $s_K/a_0$  und  $s'_K/a_0$  der Atome von den Konstanten  $b$  und  $\sigma$  unabhängig sind. Sie gelten daher für alle Edeltgaskristalle mit 6–10-Potential.

Die statischen Radialverschiebungen, die Volumänderung und die Verschiebungsenergie sind für die Kontinuumsverschiebungen (I) und (II) in der Tabelle zusammengestellt. In der untersten Zeile stehen zum Vergleich die Ergebnisse von KANZAKI<sup>10</sup>. In den verschiedenen Näherungen werden verschieden viele Nachbarn der Leerstelle gittertheoretisch behandelt: In der ersten Näherung erste Nachbarn allein (Variation mit einem Parameter für das Gitter, einem bzw. zweien für das Kontinuum), in der zweiten Näherung erste und zweite Nachbarn der Leerstelle usw. In der nullten Näherung wird zur Berechnung der Verschiebungen  $s_{m1}$  der ersten Nachbarn das Kontinuum starr gehalten, also  $s_K = s'_K = 0$  gesetzt. Anschließend wird dann als erste Abschätzung für die Volumänderung  $s_K = s_{m1}$  gesetzt.

Die erste Näherung erweist sich als schlecht. In der zweiten und dritten Näherung ist die Übereinstimmung zwischen (I) und (II) und

Tabelle. Statische Radialverschiebungen  $s_m$  der Nachbarn einer Leerstelle (in % des Abstands  $a_0/2$  2 nächster Nachbarn) und Volumänderung  $\Delta V$  (in % von  $a_0^3/4 =$  ein Atomvolumen) in Edelgasgittern und Verschiebungsenergie  $\Delta E$  (in  $10^{-4}$  eV) für Argon und Krypton bei Wechselwirkung 1. und 2. Nachbarn und den Ansätzen (I) und (II) für die Kontinuumsverschiebung

Näherung	$\frac{r_K}{a/2}$	$s_m$						$s_K$		
		$s_{100}$								$s'_K$
		(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(II)
0.	—	-0,28	-0,28	—	—	—	—	—	—	—
1.	$\sqrt{4}$	-0,26	-0,33	—	—	—	—	+0,061	-0,007	+0,94
2.	$\sqrt{6}$	-0,30	-0,30	+0,39	+0,38	—	—	-0,025	-0,025	+0,00
3.	$\sqrt{8}$	-0,31	-0,31	+0,39	+0,36	-0,075	-0,065	-0,015	(-0,013)	-0,32
KANZAKI <sup>10</sup>		-0,308		+0,394		-0,0774		—	—	—

Näherung	$\frac{r_K}{a/2}$	$\Delta V$		$\Delta E$			
				$A r$		$K r$	
		(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
0.	—	-9,6	—	-1,6	—	-1,4	—
1.	$\sqrt{4}$	+3,9	-0,44	-1,7	-3,4	-2,3	-4,4
2.	$\sqrt{6}$	-2,4	-2,4	-3,3	-3,3	-4,3	-4,3
3.	$\sqrt{8}$	-1,9	(-1,7)	-3,3	-3,3	-4,3	-4,2
KANZAKI <sup>10</sup>		-2,0		-3,70		—	

mit den Ergebnissen von KANZAKI jeweils sehr gut. Die eingeklammerten Werte sind unsicher, da sie von der Differenz zweier großer Zahlen her-rühren. Die Verschiebungen sind beim vorliegenden Modell außer-ordentlich klein und hängen stark von der Kristallrichtung ab. Die ersten Nachbarn der Leerstelle gehen nach innen, die zweiten um einen etwas größeren Betrag nach außen, die dritten wieder nach innen. Die Volumänderung ist ebenfalls sehr klein. Für den Spiegelterm  $\Delta V^I$  nach (32) erhält man bei Zentralkräften und Wechselwirkungen nächster und übernächster Nachbarn unabhängig vom Potentialverlauf den statischen Wert  $\left(\frac{\Delta V^I}{\Delta V^\infty}\right)_0 = \frac{4}{5}$ . Die Verschiebungsenergie ist klein und beträgt etwa 0,4% der Sublimationswärme pro Atom.

### b) Temperaturabhängigkeit

Bei der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen sind in (20) und (28a) die Glieder proportional  $A(T)$  und die Temperaturabhäng-keit der Atomlagen im idealen Gitter (thermische Ausdehnung des Kristalls) zu berücksichtigen. Beide Anteile hängen über den Schwin-gungsanteil  $U_s$  der inneren Energie des idealen Kristalls von der

Temperatur ab. Die thermische Ausdehnung wurde für das vorliegende Modell der Arbeit von LUDWIG<sup>15</sup> entnommen. Die Rechnung zeigt, daß für alle thermischen Radialverschiebungen  $s_m(T)$  im Gitterteil und eben-

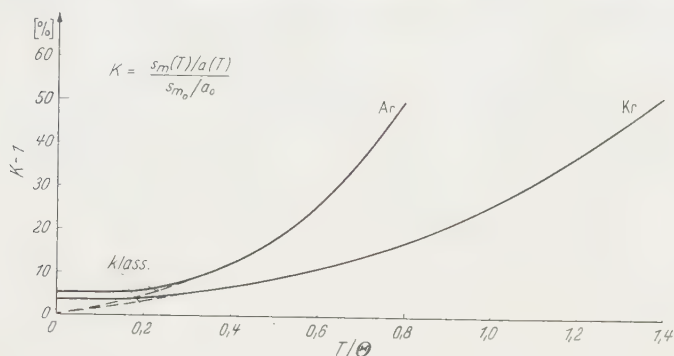


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen  $s_m$  durch eine Leerstelle im Argon- und Kryptongitter bei Wechselwirkung erster und zweiter Nachbarn. Der klassische Verlauf ist gestrichelt eingezeichnet.  $s_{m0}$  und  $a_0$  statische Werte

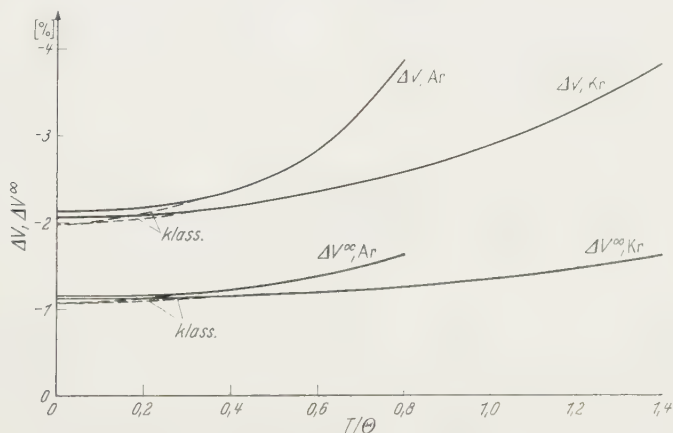


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Volumänderung durch eine Leerstelle im endlichen ( $\Delta V$ ) und unendlichen ( $\Delta V^\infty$ ) Argon- und Kryptonkristall; klassischer Verlauf gestrichelt. Der Verlauf von  $\Delta V^\infty$  entspricht dem von  $K(T)$  in Fig. 1

so für  $s_K$  und  $s'_K$  in sehr guter Näherung dieselbe Temperaturabhängigkeit  $K(T)$  nach Fig. 1 gilt, wobei  $K(T)$  durch

$$K(T) = \frac{s_m(T)}{a(T)} \cdot \frac{s_{m0}}{a_0}$$

definiert ist. Die Verschiebungen werden hierbei auf die statischen Werte  $s_{m0}/a_0$  bezogen;  $a(T)$  ist die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für  $T \rightarrow 0$  wird  $U_s$  konstant; damit werden auch die Verschiebungen unabhängig von der Temperatur. Im weiteren Verlauf wachsen die Verschiebungen wesentlich stärker als linear mit der Temperatur. Die Schmelztemperaturen von Argon und Krypton liegen bei  $T_s \approx \Theta$  bzw.  $T_s \approx 1,9\Theta$ , wobei  $\Theta$  die Debye-Temperatur bedeutet.

Die Volumänderung im unendlichen Kristall  $\Delta V^\infty$  ist proportional  $s_K$  und zeigt daher dieselbe Temperaturabhängigkeit  $K(T)$  wie die Verschiebungen. Beim endlichen Kristall ist wegen des Spiegelterms (32) noch die Temperaturabhängigkeit der Schubmoduln  $G_1$  und  $G_2$  und der

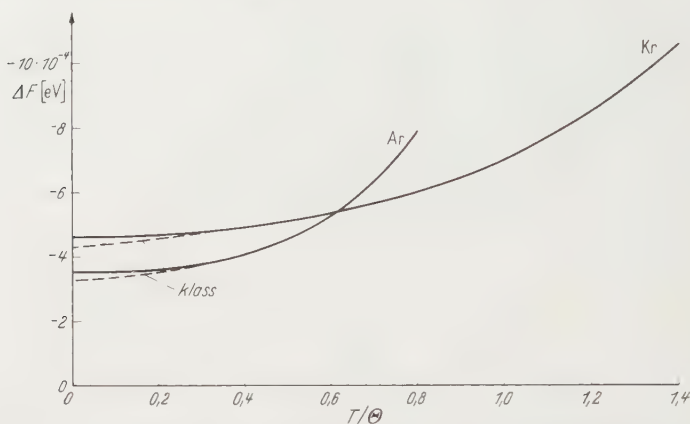


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsenergie für eine Leerstelle im Argon- und Kryptonkristall; klassischer Verlauf gestrichelt

Kompressibilität  $\kappa$  zu berücksichtigen. Bei Argon und Krypton hängen  $G_1$  und  $G_2$  wenig,  $\kappa$  dagegen sehr stark von der Temperatur ab. Dies erklärt das sehr unterschiedliche Temperaturverhalten von  $\Delta V^\infty$  und  $\Delta V = \Delta V^I + \Delta V^\infty$  in Fig. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsenergie (freien Energie) zeigt Fig. 3. Diese bleibt stets klein gegenüber der Sublimationswärme pro Atom, ändert sich aber um ein Vielfaches des statischen Wertes.

### Zusammenfassung

Bei den Berechnungen wurden eine ganze Reihe von Näherungen gemacht, die zusammenfassend diskutiert werden sollen. Ein Teil von ihnen bezieht sich auf die allgemeinen Ausdrücke in Abschnitt 2.

1. Quasiharmonische Näherung: Diese hat bei der Berechnung thermischer Eigenschaften idealer Kristalle zu recht guten Ergebnissen geführt (vgl. <sup>14-16</sup>). Die ersten Nachbarn der Fehlstelle bewegen sich jedoch sicher in einem Potential, das von dem der übrigen Atome stark abweicht. Die Unsymmetrie dieses

Potentials bezüglich der Ruhelage eines Atoms sollte um so stärker bemerkbar sein, je weniger Atome miteinander in Wechselwirkung stehen. Obwohl die Reichweite der Wechselwirkung beim vorliegenden Modell sehr kurz ist, da nur erste und zweite Nachbarn berücksichtigt werden, macht sich die Anharmonizität bei Temperaturen bis zu etwa  $\frac{2}{3}$  der Schmelztemperatur doch nur wenig bemerkbar. Dies ist an der, verglichen mit der thermischen Ausdehnung, sehr geringen thermischen Verschiebung der ersten Nachbarn ersichtlich. Man kann daher erwarten, daß die quasiharmonische Näherung auch auf andere Modelle anwendbar ist. Bei höheren Temperaturen ist die quasiharmonische Näherung auch beim idealen Kristall fragwürdig.

2. Ersetzen des Frequenzquadrates  $\omega^2$  in Gl. (8) durch seinen Mittelwert: Auch diese Näherung hat sich bei den idealen Kristallen bewährt. Beim gestörten Kristall ist sie sicherlich wesentlich besser als das Ersetzen des Spektrums durch einen Einstein-Term, da in  $U_s$  das Spektrum exakt berücksichtigt wird. Weiterhin fallen durch die Differentiation alle diejenigen Glieder im Spektrum des gestörten Kristalls weg, die von den Verschiebungen nicht abhängen.

3. Ersetzen eines Teils des Kristalls durch ein elastisches, kräftefreies Kontinuum: Im vorliegenden Modell ist dies wegen der starken Anisotropie der Verschiebungen sicherlich erst in der dritten Näherung annähernd gerechtfertigt. Bei Kristallen mit größerer Reichweite des Potentials sind die Verschiebungen erfahrungsgemäß weniger anisotrop, so etwa bei Ionenkristallen<sup>7-9</sup> oder van der Waals-Kristallen mit Berücksichtigung aller Nachbarn<sup>11</sup>. Hier ergibt sich dafür die Schwierigkeit, daß das Kontinuum nicht mehr kräftefrei ist. Bei Edelmetallgittern, bei denen man in der potentiellen Energie nur die Wechselwirkung 1. und eventuell 2. Nachbarn und volumabhängige Anteile berücksichtigt, sollte das Modell recht gut sein.

4. Entwicklung um die mittleren thermischen Lagen im idealen Gitter bis zu quadratischen Gliedern: Bei Leerstellen dürfte diese Entwicklung in allen Fällen sinnvoll sein. Auch bei Zwischengitteratomen sind die Verschiebungen sämtlicher Nachbarn mit Ausnahme der ersten in allen bisher berechneten Beispielen hinreichend klein, um die Vernachlässigung höherer Glieder zuzulassen.

Im Abschnitt 5 wurden nur die Wechselwirkungen nächster und übernächster Nachbarn im Gitter berücksichtigt. Es ist dies ein Modell, das die wirklichen Verschiebungen im Edelgasgitter sicherlich nur in grober Näherung wiedergibt. Bei Wechselwirkung erster Nachbarn allein erhält man überhaupt keine Verschiebungen, da jedes Atom statisch im Minimum der potentiellen Energie aller seiner Nachbarn sitzt. Die Berücksichtigung der 24 dritten Nachbarn gegenüber den sechs zweiten Nachbarn ändert die Gleichgewichtsbedingung (38) wesentlich und führt zu ganz anderen Werten für  $\varphi' \left( \begin{smallmatrix} a_0 \\ 12 \end{smallmatrix} \right)$  und  $\varphi'(a_0)$ , die in die Rechnung sehr entscheidend eingehen. Dies erklärt auch die sehr verschiedenen Ergebnisse von KANZAKI<sup>10</sup> und HALL<sup>11</sup>. Die Abhängigkeit von  $\varphi'$  ist auch deshalb für die Berechnung sehr nachteilig, da sich  $\varphi'$  nie direkt aus experimentellen Daten bestimmen läßt, sondern erst auf dem Umweg über den oft wenig bekannten Potentialverlauf ermittelt werden muß.

Beim vorliegenden Modell sind die statischen und damit auch die thermischen Verschiebungen durch die Leerstelle außerordentlich klein. Die thermische Zusammenziehung der Leerstelle bleibt daher bei vernünftiger Leerstellenkonzentration praktisch ohne Einfluß auf die thermische Ausdehnung des gestörten Kristalls. Da jedoch in Edelmetallgittern die statischen Verschiebungen durch Leerstellen nach den vorliegenden Rechnungen<sup>1-6, 12</sup> etwa 10mal so groß sind, kann hier die thermische Struktur der Fehlstellen sehr wohl einen merklichen Beitrag zur thermischen Ausdehnung des gestörten Kristalls liefern. Die Änderung der Fehlstellenstruktur durch die Temperatur dürfte auch bei Diffusionsvorgängen eine merkliche Rolle spielen.

Herrn Professor Dr. G. LEIBFRIED danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

## Polarisation der Kernresonanzfluoreszenz bei Germanium 74\*

Von

OTTO ZEHENDER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

Die Gammastrahlung eines gasförmigen  $\text{As}^{74}$ – $\text{Ge}^{74}$ -Präparates wurde zur Anregung des 596-KeV-Niveaus von  $\text{Ge}^{74}$  verwendet. Der Polarisationsgrad der um  $99^\circ$  und  $135^\circ$  resonant gestreuten Gammaquanten wurde mit einem Totalabsorptions-Compton-Polarimeter untersucht. Vorzeichen und Größe des Polarisationsgrades kennzeichnen die Strahlung als  $E2$ -Übergang und damit das 596-KeV-Niveau als  $2^+$  Zustand.

### Einleitung

Der Nachweis der Kernresonanzfluoreszenz ist wegen der geringen Niveaubreiten (meist  $\ll 1$  eV) mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Damit die Anzahl der resonant gestreuten Quanten nicht zu klein gegenüber dem Untergrund wird, muß eine möglichst monochromatische Strahlung passender Energie zur Verfügung stehen. Röntgenkontinua von Teilchenbeschleunigern können zur Anregung nur dann verwendet werden, wenn die Niveaubreiten mindestens von der Größenordnung  $10^{-2}$  eV sind<sup>1–3</sup>. Bei kleineren Niveaubreiten würde der Effekt vom Untergrund verdeckt.

In Fällen, wo nach einem radioaktiven Zerfall oder nach einer Kernreaktion der Folgekern im ersten angeregten Zustand entsteht, bietet sich die beim Übergang in den Grundzustand emittierte Gammastrahlung zur Anregung von gleichen Kernen an. Die Energie dieser Gammastrahlung ist aber normalerweise für die Anregung etwas zu klein, weil ein Teil der Energie durch Rückstoß bei der Emission und Stoß bei der Absorption an die beteiligten Kerne übertragen wird. Man kann diesen Energieverlust kompensieren, wenn man dafür sorgt, daß emittierende und absorbierende Kerne vorher eine geeignete negative Relativgeschwindigkeit erhalten. Diese Methode wurde bei den meisten bekannten Experimenten angewendet.

Bei schweren Kernen lassen sich für kleine Resonanzenergien (etwa  $< 0,5$  MeV) die notwendigen Relativgeschwindigkeiten erzeugen, indem

\* Diss. Erlangen.

<sup>1</sup> HAYWARD, E. u. E. G. FULLER: Phys. Rev. **106**, 991 (1957).

<sup>2</sup> DRAPER, I. E., u. R. L. HICKOK: Phys. Rev. **108**, 1280 (1957).

<sup>3</sup> BECKMANN, O., u. R. SANDSTRÖM: Nuclear Phys. **5**, 595 (1958).

man die Quelle auf einen Rotor setzt<sup>4-7</sup> oder auf hohe Temperaturen (etwa  $1000^{\circ}\text{C}$ ) bringt, um große thermische Geschwindigkeiten zu erhalten<sup>8-12</sup>. Ferner ist es hier unter Umständen möglich Quelle und Streukörper auf so tiefe Temperaturen (etwa  $< 100^{\circ}\text{K}$ ) zu kühlen, daß Rückstoß und Stoß vorwiegend vom ganzen Kristall aufgenommen werden, wobei kein Energieverlust auftritt<sup>13,14</sup>.

Bei mittelschweren und leichten Kernen sind sehr große Relativgeschwindigkeiten notwendig. Hier läßt sich Resonanz in solchen Fällen erreichen, wo der Gammaemission Teilchenemissionen (Alpha-Teilchen, Beta-Teilchen, Neutrinos, Gammaquanten) vorausgehen, die dem Kern eine ausreichende Rückstoßgeschwindigkeit erteilen<sup>11,12,15-27</sup>. Bei Kernreaktionen kann auch der Stoß, den die Kerne durch Teilchenbeschuß erhielten, ausgenutzt werden<sup>28-30</sup>. Jedoch muß verhindert werden, daß die Kerne ihre Geschwindigkeit schon vor der Gammaemission durch Zusammenstöße mit anderen Atomen verlieren. Falls die Lebensdauer des angeregten Zustandes größer als  $10^{-14}\text{s}$  ist, muß meist eine gasförmige Quelle verwendet werden.

- <sup>4</sup> MOON, P.B.: Proc. Phys. Soc. A **64**, 76 (1951).
- <sup>5</sup> MOON, P.B., u. A. STORRUSTE: Proc. Phys. Soc. A **66**, 585 (1953).
- <sup>6</sup> DAVEY, W.G., u. P.B. MOON: Proc. Phys. Soc. A **66**, 956 (1953).
- <sup>7</sup> KNAPP, V.: Proc. Phys. Soc. A **70**, 142 (1957).
- <sup>8</sup> MALMFORS, K.G.: Ark. Fysik **6**, 49 (1953).
- <sup>9</sup> METZGER, F.R., u. W.B. TODD: Phys. Rev. **95**, 853 (1954).
- <sup>10</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **97**, 1258 (1955).
- <sup>11</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **98**, 200 (1955).
- <sup>12</sup> SCHOPPER, H.: Z. Physik **144**, 476 (1956).
- <sup>13</sup> MÖSSBAUER, R.L.: Z. Physik **151**, 124 (1958).
- <sup>14</sup> MÖSSBAUER, R.L.: Naturwiss. **45**, 538 (1958). — Z. Naturforsch. **14a**, 211 (1959).
- <sup>15</sup> ILAKOVAC, K., u. P.B. MOON: Phys. Rev. **93**, 254 (1954).
- <sup>16</sup> ILAKOVAC, K.: Proc. Phys. Soc. A **67**, 601 (1954).
- <sup>17</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **99**, 613 (1955).
- <sup>18</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **101**, 286 (1956).
- <sup>19</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **103**, 983 (1956).
- <sup>20</sup> SWANN, C.P., u. F.R. METZGER: Phys. Rev. **108**, 82 (1957).
- <sup>21</sup> HANNA, S.S., u. L. MEYER-SCHÜTZMEISTER: Phys. Rev. **108**, 1644 (1957).
- <sup>22</sup> GRODZINS, L.: Phys. Rev. **109**, 1014 (1958).
- <sup>23</sup> KNAPP, V.: Proc. Phys. Soc. **71**, 194 (1958).
- <sup>24</sup> METZGER, F.R.: Phys. Rev. **110**, 123 (1958).
- <sup>25</sup> RASMUSSEN, V.K., F.R. METZGER u. C.P. SWANN: Phys. Rev. **110**, 154 (1958).
- <sup>26</sup> DUELLI, B., u. L. HOFFMANN: Z. Naturforsch. **13a**, 204 (1958).
- <sup>27</sup> GRIFFITHS, G.M.: Proc. Phys. Soc. **72**, 337 (1958).
- <sup>28</sup> SMITH, P.B., u. P.M. ENDT: Phys. Rev. **110**, 397 (1958).
- <sup>29</sup> METZGER, F.R., C.P. SWANN u. V.K. RASMUSSEN: Phys. Rev. **110**, 906 (1958).
- <sup>30</sup> SMITH, P.B., u. P.M. ENDT: Phys. Rev. **110**, 1442 (1958).

Die Untersuchung der Kernresonanzfluoreszenz hat sich bereits bei mehreren Kernen als wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung der Lebensdauern von kurzlebigen angeregten Zuständen (etwa  $<10^{-10}$  s) bewährt<sup>1 30</sup>. Darüber hinaus wurde in einigen Fällen die Richtungsverteilung der resonant gestreuten Quanten untersucht<sup>10, 11, 18, 20, 24, 25</sup>, wodurch Aufschlüsse über die Drehimpulse der Kerne in den angeregten Zuständen und über die Multipolordnung der Übergänge erhalten wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig der lineare Polarisationszustand von resonant gestreuten Quanten untersucht. Während die Winkelverteilung der Resonanzstrahlung nicht von den eintretenden Änderungen der Parität abhängt, liefern Polarisationsmessungen zusätzlich Aufschlüsse über die elektrische oder magnetische Natur der Strahlung.

Als geeignet zur Untersuchung erwies sich die von F. R. METZGER 1955 gefundene Resonanzfluoreszenz bei  $\text{Ge}^{74}$ -Kernen<sup>17</sup>. Die Anregung erfolgte durch die 596-KeV-Gammaquanten einer gasförmigen  $\text{As}^{74} - \text{Ge}^{74}$ -Quelle. Der Resonanzstreukörper bestand aus natürlichem Germanium, das etwa 37%  $\text{Ge}^{74}$  enthält. Zum Nachweis der Polarisation wurden die um  $99^\circ$  bzw.  $135^\circ$  gestreuten Quanten einer zweiten Streuung, diesmal einer Compton-Streuung unterworfen. Da die Compton-Streuung bevorzugt in Richtung des magnetischen Vektors der einfallenden Strahlung erfolgt, kann aus den Intensitäten der gestreuten Quanten in zwei zueinander senkrechten Richtungen der Polarisationsgrad bestimmt werden<sup>31 33</sup>.

Die Hauptschwierigkeiten des Experiments liegen in der Kleinheit des Effektes, der durch die zweimalige Streuung des ohnehin geringen Anteils der resonanten Quanten bedingt ist. Es mußte daher große Sorgfalt auf die Ausschaltung der nicht resonant gestreuten Quanten von der Registrierung und auf die Kleinhaltung des Untergrundes verwendet werden.

### Herstellung der Quelle

Als Gammaquelle wurde  $\text{As}^{74}\text{H}_3$ -Gas verwendet.  $\text{As}^{74}$  hat eine Halbwertszeit von 17,5 Tagen<sup>34</sup>. Es zerfällt durch K-Einfang sowie Positronen- und Elektronenemission. Das Zerfallsschema ist in Fig. 1 dargestellt. Die eingetragenen Prozentzahlen für den Anteil der einzelnen Zerfallsarten ergeben sich aus Messungen von JOHANSSON, CAUCHOIS, SIEGBAHN<sup>34</sup> und SCOBIE<sup>35</sup>. Danach führen 63% der Zerfälle über das

<sup>31</sup> SNYDER, H. S., S. PASTERNAK u. J. HORNOSTEL: Phys. Rev. **73**, 440 (1948).

<sup>32</sup> BLEULER, E., u. H. L. BRANDT: Phys. Rev. **73**, 1398 (1948).

<sup>33</sup> METZGER, F., u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **78**, 551 (1950).

<sup>34</sup> JOHANSSON, S., Y. CAUCHOIS u. K. SIEGBAHN: Phys. Rev. **82**, 275 (1951).

<sup>35</sup> SCOBIE, S.: Nuclear Phys. **3**, 465 (1957).

erste angeregte Niveau der  $\text{Ge}^{74}$ -Kerne. Ein beim Übergang in den Grundzustand emittiertes 596-KeV-Gammaquant ist nur dann resonant, wenn der emittierende Kern durch die vorangehende Neutrino- bzw. Positronenemission eine geeignete Rückstoßkomponente in der Emissionsrichtung des Gammaquants erhielt, so daß der zur Emissionsrichtung entgegengesetzte Rückstoß bei der Emission des Gammaquants kompensiert wird. Die freie Weglänge der Gasmoleküle in der Quelle muß so groß sein, daß die angeregten  $\text{Ge}^{74}$ -Kerne ihre Rückstoßenergie nicht schon vor der Gammaemission durch Stöße mit anderen Molekülen

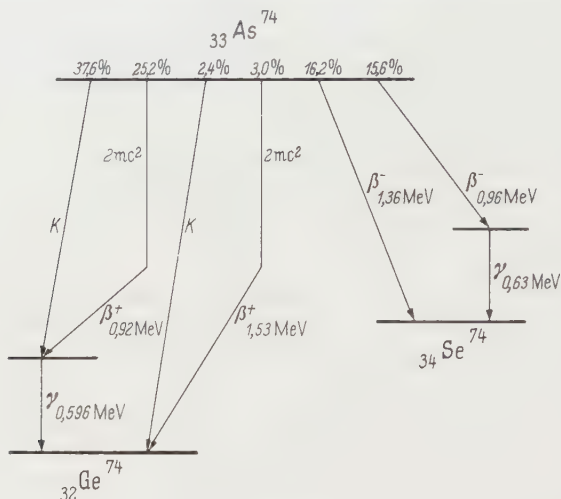


Fig. 1. Zerfallsschema von  $\text{As}^{74}$

verloren haben. Der mittlere Weg, den die angeregten  $\text{Ge}^{74}$ -Kerne bis zur Gammaemission zurücklegen, ist beim K-Einfang größer als beim Betazerfall. Er wurde für K-Einfang aus der von METZGER bestimmten Lebensdauer des angeregten Zustandes ( $1,9 \times 10^{-11} \text{ s}$ ) und der Grenzenergie beim Betazerfall (0,92 MeV), woraus man den Neutrinoimpuls und damit die Rückstoßgeschwindigkeit der Kerne berechnen kann, zu  $1,5 \times 10^{-7} \text{ m}$  bestimmt. Die freie Weglänge der Arsenwasserstoffmoleküle im Gasraum ist größer als dieser Wert, solange die Dichte des Gases 1 mg As/ml nicht überschreitet. Bei der Rechnung wurde angenommen, daß sich die restlichen  $\text{AsH}_3$ -Moleküle in Ruhe befinden. Als Stoßdurchmesser der  $\text{AsH}_3$ -Moleküle wurde ein Wert von  $5,4 \times 10^{-10} \text{ m}$  verwendet, der aus der Dichte des flüssigen  $\text{AsH}_3$  berechnet wurde<sup>36</sup>.

Um eine Quelle von kleinem Volumen verwenden zu können, muß man ein  $\text{As}^{74}$ -Präparat von hoher spezifischer Aktivität zur Verfügung haben. Ein solches erhält man bei Beschuß eines Germaniumtargets

<sup>36</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN: Chemische Tabellen, Eg. II, S. 288. 1931.

mit Deuteronen im Zyklotron<sup>37</sup> durch die Reaktion  $\text{Ge}^{73}(d, n)\text{As}^{74}$ . Das erzeugte Arsen muß sehr sorgfältig vom Germaniumtarget abgetrennt werden, weil bei der Überführung des Arsens in  $\text{AsH}_3$  das Germanium gleichfalls in Germaniumwasserstoff überführt und die Gasdichte zu groß würde.

Die Abtrennung wurde von der Firma Bayer-Leverkusen nach einer von GREEN und KAFALAS angegebenen Methode<sup>38</sup> besorgt. Dabei wird im wesentlichen das Germanium in  $\text{GeCl}_4$  überführt und abdestilliert. Der verbleibende Rest wird mit Benzol extrahiert.

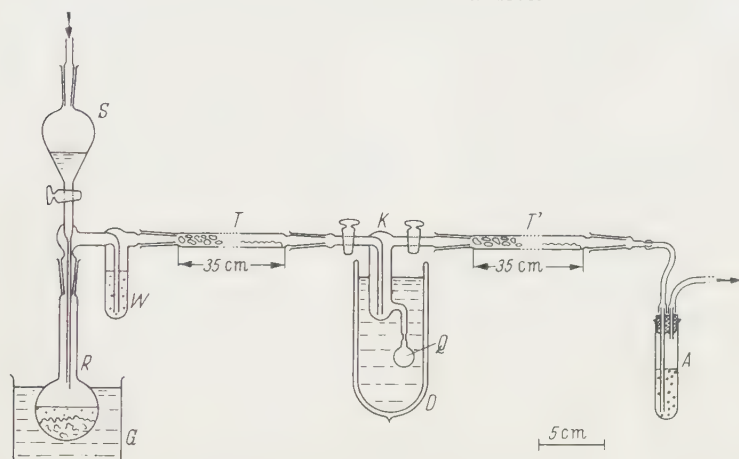


Fig. 2. Apparat zur Herstellung von  $\text{AsH}_3$ . *S* Scheidetrichter mit arsenhaltiger Lösung. *R* Reaktionskolben mit Zinkgranalien. *G* Wasserbad. *W* Waschflasche mit Natronlauge. *T*, *T'* Trockenrohre mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . *K* Kondensationsgefäß. *Q* Küvette. *D* Dewargefäß mit flüssiger Luft. *A* NaCl-Flasche zur Verhinderung von Lufteintritt bei Aussetzen des  $\text{H}_2$ -Stromes

Die Reduktion des Arsens zu  $\text{AsH}_3$  erfolgte durch naszierenden Wasserstoff, der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinkgranalien erzeugt wurde. Zur radioaktiven Arsenlösung wurden 0,1 mg inaktives Arsen zugegeben. Da  $\text{AsH}_3$  schon bei Anwesenheit geringer Mengen feuchten Sauerstoffes und mitgerissener Säure allmählich zersetzt wird, mußte große Sorgfalt auf die Vermeidung von Sauerstoff, auf gute Reinigung und Trocknung des Gases verwendet werden. Der  $\text{AsH}_3$  darf jedoch nicht länger als nötig mit den Trockenmitteln in Berührung kommen, da er an rauen Oberflächen leicht zersetzt wird. Die verwendeten Zinkgranalien wurden, da sie Sauerstoff zurückhalten, mit Salzsäure angeätzt und darauf unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Das destillierte Wasser, die arsenhaltige Lösung, die Natronlauge der Waschflasche wurden unter Durchleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt um den gelösten Sauerstoff zu verdrängen. Vor der Reaktion wurde 1 Std lang Wasserstoff durch die Apparatur (Fig. 2) geleitet.

<sup>37</sup> WATTERS, H. J., u. J. F. FAGAN: Phys. Rev. **92**, 1248 (1953).

<sup>38</sup> GREEN, M., u. J. A. KAFALAS: J. Chem. Phys. **22**, 760 (1954).

Der  $\text{AsH}_3$  wurde durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensiert. Nach der Reaktion wurde der Wasserstoff unter weiterem Kühlen aus dem Kondensationsgefäß abgepumpt. Der  $\text{AsH}_3$  wurde in eine zylindrische Küvette von 25 mm Durchmesser und 10 mm Höhe umdestilliert, die anschließend abgezogen wurde. Die Ausbeute betrug etwa 80%.

### Beschreibung der Meßapparatur

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Die Gammastrahlung von der Quelle  $Q$  wird an dem Germaniumzylinder  $Ge$  von 30 mm

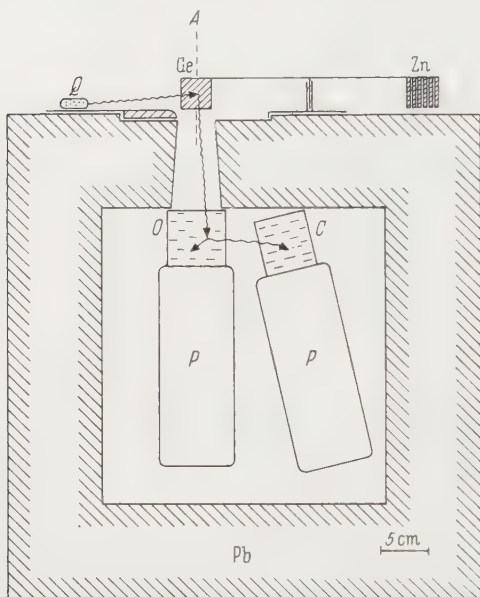


Fig. 3. Querschnitt durch die Versuchsanordnung.  $Q$  Quelle.  $Ge$  Germaniumstreukörper.  $Zn$  Vergleichsstreukörper aus Zink.  $A$  Achse, um die  $Q$  geschwenkt werden kann.  $O$  Plastikszintillator.  $C$  Cäsiumiodidszintillator.  $P$  Fotomultiplier.  $Pb$  Bleiabschirmung

Höhe und 30 mm Durchmesser gestreut. Da die mittlere freie Weglänge in bezug auf Compton-Streuung nur etwa 25 mm beträgt, ist es nicht sinnvoll einen wesentlich größeren Streukörper zu verwenden. (Der mittlere Weg, den ein Quant in Germanium zurücklegen würde, bis Resonanzstreuung eintritt, ist wesentlich größer, etwa 300 mm. Für eine Absorption kommen nämlich nur  $\text{Ge}^{74}$ -Kerne mit einer genau zur Energie des einfallenden Quants passenden Komponente der thermischen Geschwindigkeit in Einfallsrichtung in Frage.)

Die beiden Szintillatoren, aus denen das Polari-

meter besteht, sind in einen Bleikasten von 100 mm Wandstärke eingebaut, wodurch der Nulleffekt beträchtlich reduziert wird. Sie sind unbeweglich. Quelle und Streuer sind auf einer um die Achse  $A$  drehbaren Scheibe angebracht. Die Änderung des Polarimeterwinkels erfolgt durch Schwenken der Quelle auf der Drehscheibe. Es wird bei den vier Winkeln  $0^\circ$  (in Fig. 3 gezeigte Stellung),  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  gemessen. Der Szintillator  $O$  befindet sich in der Achse  $A$  unter einer konischen Bohrung. Er besteht aus einem Material von kleiner Ordnungszahl. Dadurch wird erreicht, daß in ihm nur wenige der einfallenden Quanten durch Photoeffekt absorbiert werden, während der größte Teil Compton-gestreut wird. Es wurde ein

mit Tetraphenylbutadien aktivierter Polystyrenzylinder von 60 mm Durchmesser und gleicher Höhe verwendet. Der seitliche Szintillator *C* ist ein thalliumaktivierter Cäsiumiodidkristall von 50 mm Durchmesser und 60 mm Höhe. Er ist so aufgestellt, daß er im Mittel um  $80^\circ$  gestreute Quanten erfaßt, da für einfallende 0,6-MeV-Quanten bei diesem Winkel die größte Asymmetrie vorhanden ist.

Bei der Entwicklung des elektronischen Teils der Apparatur wurde das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, daß die im Germanium Compton-gestreuten Quanten, deren Zahl mehr als  $10^6$ mal so groß wie die der resonant gestreuten ist, vollständig von der Registrierung ausgeschlossen wurden. Da sie nach der Streuung eine wesentlich kleinere Energie als die resonant gestreuten Quanten haben, gelingt ihre Abtrennung durch eine gute Energiediskriminierung der in das Polarimeter einfallenden Strahlung.

Die Intensität des Lichtblitzes im Szintillator *O* bei Compton-Streuung ist proportional der vom Gammaquant an das Compton-Elektron abgegebenen Energie  $E_e$ . Diese Energie ist bei nicht sehr großen Streuwinkeln stark winkelabhängig. Damit man ausreichende Zählraten erhält, muß der Szintillator *C* einen großen Winkelbereich erfassen. Dadurch erhält man bei einheitlicher Energie der in das Polarimeter einfallenden Quanten dennoch eine breite Energieverteilung im Szintillator *O*.

Die in den Szintillator *C* gestreuten Quanten geben wegen der relativ hohen Ordnungszahlen der Cs- und I-Atome ihre Energie  $E_s$  zum größten Teil durch Fotoeffekt vollständig ab. Die in beiden Szintillatoren insgesamt abgegebene Energie ist also gleich der Energie  $E_g$  des einfallenden Quants:

$$E_e + E_s = E_g.$$

Sorgt man dafür, daß beide Zähler Impulse liefern, deren Höhen der Energieabgabe  $E_e$  bzw.  $E_s$  proportional sind und addiert sie, so ist die Höhe des Summenimpulses proportional der Energie  $E_g$  des einfallenden Quants. Diese erstmals von COLEMAN<sup>39</sup> angewandte Methode der „Totalabsorption“ des Quants liefert ein gutes Energieauflösungsvermögen trotz großen Winkelbereichs der Streuung.

Die elektronische Schaltung des Totalabsorptions-Polarimeters zeigt Fig. 4. Es werden 14stufige Fotovervielfacher vom Typ MEI6262B verwendet. Die an den Anoden abgegriffenen Impulse werden über Kathodenfolger einer schnellen Koinzidenzstufe zugeführt. Außerdem werden an den 12. Dynoden Impulse abgegriffen, deren Höhen den in den Szintillatoren abgegebenen Energien proportional sind. Diese Im-

<sup>39</sup> COLEMAN, C. F.: Phil. Mag. **1**, 166 (1956).

pulse werden in der Additionsstufe, nachdem ihre Höhen aufeinander abgestimmt wurden, überlagert. Die Summenimpulse werden verstärkt und in einen Einkanaldiskriminator geleitet. Die hier ausgesonderten

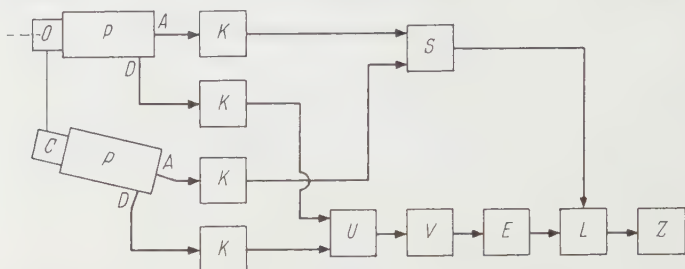


Fig. 4. Blockschaltbild des Polarimeters. *O* Plastikszintillator. *C* Cäsium-iodidszintillator. *P* Fotovervielfacher. *A* Anodenabgriff. *D* Dynodenabgriff. *K* Kathodenfolger. *S* schnelle Koinzidenzstufe. *U* Stufe zur Impulsaddition. *V* Verstärker. *E* Einkanaldiskriminator. *L* langsame Koinzidenzstufe. *Z* Zählgerät

Impulse gelangen in eine langsame Koinzidenzstufe. Nur wenn gleichzeitig ein Signal von der schnellen Koinzidenzstufe eintrifft, wird ein Impuls an das Zählgerät gegeben.

Zur Prüfung des Energieauflösungsvermögens des Polarimeters wurden an die Stelle des Germaniumstreu Körpers verschiedene Gamma-

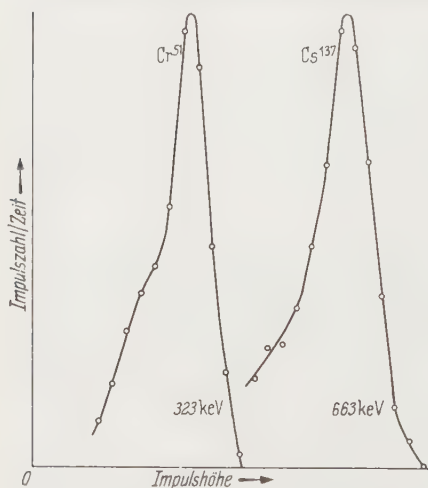


Fig. 5. Impulsspektren der 323 KeV-Gammastrahlung von  $\text{Cr}^{51}$  und der 663 KeV-Gammastrahlung von  $\text{Cs}^{137}$  im Polarimeter

präparate gebracht und die Impulsspektren mit dem Einkanaldiskriminator aufgenommen. Fig. 5 zeigt die Spektren für die 323 KeV-Strahlung von  $\text{Cr}^{51}$  und die 663 KeV-Strahlung von  $\text{Cs}^{137}$ . Die erhaltenen Linien sind nicht viel breiter als diejenigen, die man mit einem Compton-Spektrometer erhalten würde. Die schwachen Kontinua, die sich links an die Linien anschließen, sind Quanten zuzuschreiben, die aus dem Szintillator *C* wieder herausgestreut wurden, ohne ihre gesamte Energie abzugeben zu haben. Dieser Effekt ist wesentlich kleiner als bei einem Einkristallspektrometer, weil hier die Energien der Quanten infolge der vorausgehenden Streuung im Szintillator *O* kleiner sind und der Wirkungsquerschnitt für Photoeffekt bei kleinen Energien bedeutend stärker zunimmt als der für Compton-Effekt.

### Elimination des Untergrundes

Die Ausscheidung der am Germanium Compton-gestreuten Quanten gelingt wie weiter vorne beschrieben durch Energiediskriminierung, da die Compton-gestreuten Quanten in den Szintillatoren *O* und *C* kleinere Impulssummen ergeben als die resonant gestreuten. Es besteht lediglich die Möglichkeit, daß die Quelle Spuren von Gammastrahlen mit Energien von der Größenordnung 1 MeV emittiert, deren Compton-Quanten mit der Resonanzenergie vergleichbare Energien haben und deshalb mitgezählt werden.

Da die Zahl der am Germanium Compton-gestreuten Quanten relativ groß ist, kommt es vor, daß zwei Quanten gleichzeitig gestreut werden. Dabei überlagern sich die Impulse und es kann ein resonant gestreutes Quant vorgetäuscht werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Effekt läßt sich aus der Formel

$$N = t N_c^2$$

abschätzen. Es bedeuten  $N$  Zahl der Überlagerungsimpulse pro Zeit,  $N_c$  Zahl der Impulse von Compton-gestreuten Quanten pro Zeit,  $t$  Impulsdauer. Für  $t = 5 \times 10^{-7}$  s,  $N_c = 50 \text{ s}^{-1}$  (5 mC-Präparat) erhält man  $N = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist etwa  $1/30$  des unten gefundenen Resonanzeffektes. Hierbei wirkt sich die Addition der Impulse aus beiden Szintillationszählern günstig aus. Um eine Zählung auszulösen, müssen beide Compton-Quanten ihre volle Energie in den Szintillatoren abgeben, d.h. sie müssen beide in den Szintillator *C* gestreut werden. Würde man die Impulse vom Szintillator *O* allein diskriminieren, so würde eine Zählung schon dann ausgelöst, wenn nur eines der beiden Quanten in den Szintillator *C* gestreut würde, wodurch  $N$  etwa um einen Faktor 20 vergrößert würde.

Die durch die Bleiabschirmung direkt in die Szintillatoren gelangende Strahlung erzeugte einen starken Untergrund, der von 635 KeV-Strahlung (von  $\text{Se}^{74}$ , s. Fig. 1) bis zu kleinen Energien reichte. Um die von ihm verursachten Zählraten möglichst klein zu halten, muß man mit möglichst engem Zählkanal arbeiten, dazu ist wiederum ein möglichst gutes Energieauflösungsvermögen des Polarimeters nötig. Bei Einstellung des Kanals auf die Halbwertsbreite der Resonanzlinie betrug der Untergrund etwa das 17fache des Resonanzeffektes bei einem Streuwinkel von  $99^\circ$ . Bei Streuung um  $135^\circ$  befand sich die Quelle näher bei den Szintillatoren, so daß das Verhältnis noch ungünstiger war.

Außer dem Compton-Effekt tritt mit der Resonanzfluoreszenz noch die elastische Streuung in Wettbewerb. Sie setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

1. Rayleigh-Streuung an gebundenen Elektronen. Diese bildet den Hauptteil der elastischen Streuung.

2. Thomson-Streuung an den Kernen.

3. Delbruck-Streuung durch virtuelle Paarerzeugung im Coulomb-Feld der Kerne.

Wirkungsquerschnitte für die elastische Streuung sind noch nicht befriedigend berechnet. Hier interessierende experimentelle Bestimmungen für verschiedene Gammaenergien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der streuenden Kerne wurden von N. CINDRO und K. ILAKOVAC<sup>40</sup> durchgeführt. Bei Verwendung ihrer Ergebnisse erhält man für das Verhältnis aus der Zahl der am Germaniumzylinder elastisch gestreuten Quanten und der Zahl der resonant gestreuten Quanten nur etwa 1:20.

Da sich die elastisch gestreuten Quanten energetisch nicht von den resonant gestreuten unterscheiden, gelingt ihre Elimination nur durch Vergleichsmessungen mit einem Streukörper, an dem keine Resonanzfluoreszenz auftritt. Dabei lassen sich gleichzeitig die oben beschriebenen Effekte eliminieren. Es wurde zu diesem Zweck ein Zinkzylinder mit den Abmessungen des Germaniumstreukörpers hergestellt. Sollen beide Streukörper in bezug auf elastische Streuung äquivalent sein, so muß nach den Messungen von CINDRO und ILAKOVAC das Gewicht des Zinkzylinders das 1,06fache des Germaniumzylinders betragen. Bei Äquivalenz für Compton-Streuung ergibt die Rechnung einen Wert von 0,96. In der wirklichen Ausführung betrug das Gewichtsverhältnis der Streukörper 1,00. Da die Dichte des Zinks größer als die des Germaniums ist, wurden in den Zinkstreuer parallel zur Achse in gleichmäßigen Abständen Löcher gebohrt.

Zur Prüfung, ob die Streukörper in bezug auf Compton-Streuung äquivalent sind, wurde die Gammastrahlung eines Co<sup>60</sup>-Präparates abwechselnd am Germanium- und Zinkzylinder gestreut. Die Messungen wurden in vier verschiedenen Polarimeterstellungen ausgeführt. Die Übereinstimmung der Zählraten an Compton-gestreuten Quanten war 100 ( $\pm 1$ ) %.

#### Eichung des Polarimeters

Falls polarisierte Gammastrahlung in das Polarimeter einfällt, ist die Zahl der am Szintillator *O* in die Ebene des magnetischen Vektors der einfallenden Strahlung gestreuten Quanten größer als die Zahl der in die Ebene des elektrischen Vektors der einfallenden Strahlung gestreuten Quanten. Das Verhältnis *R* aus den Zählraten in den entsprechenden Polarimeterstellungen bei vollständig polarisierter einfallender Strahlung ist ein Maß für die Polarisationsempfindlichkeit der Anordnung. *R* hängt von der Energie der einfallenden Gammastrahlung und den verwendeten Raumwinkeln ab. Je größer diese beiden Größen sind, desto kleiner wird *R*. Eine Berechnung von *R* für die gewählten geometrischen Verhältnisse der Anordnung ist grundsätzlich nach der Klein-Nishina-

<sup>40</sup> CINDRO, N., u. K. ILAKOVAC: Nuclear Phys. 5, 647 (1958).

Formel<sup>41</sup> möglich, zuverlässiger ist jedoch eine experimentelle Bestimmung. Dazu sind Gammastrahlen von der gewünschten Quantenenergie (hier 0,6 MeV) und einem bekannten Polarisationsgrad notwendig. Eine solche Gammastrahlung kann man durch Compton-Streuung um einen definierten Streuwinkel erhalten.

Zu diesem Zweck wurde ein Co<sup>60</sup>-Präparat so auf der Drehscheibe des Polarimeters befestigt, daß die im Mittel um einen Winkel von 56° an einem Aluminiumzylinder gestreuten Quanten in das Polarimeter gelangten. Diese Compton-Quanten haben dann eine breite Energieverteilung um 0,6 MeV. Die genaue Energieauswahl erfolgte durch den Einkanaldiskriminator. Es wurde bei den Stellungen 0°, 90°, 180°, 270° der Drehscheibe mit und ohne Aluminiumstreuer gemessen. Zur Auswertung wurden die Differenzen aus den mit und ohne Streuer erhaltenen Zählraten gebildet. Die Differenzen von den beiden Stellungen 0° und 180° wurden addiert, ebenso die Differenzen von den beiden Stellungen 90° und 270°. Das Verhältnis der beiden Summen, das Asymmetrieverhältnis  $q_c$  betrug:

$$q_c = 1,491 \pm 0,011.$$

Als Maß für den Grad der Polarisation der Compton-Quanten kann das Verhältnis  $p_c$  aus den Intensitäten der Strahlung, deren elektrischer Vektor in der Streuebene liegt und der Strahlung, deren elektrischer Vektor in einer dazu senkrechten Ebene liegt, verwendet werden.  $p_c$  wurde mit Hilfe der Klein-Nishina-Formel berechnet:

$$p_c = 0,432.$$

$R$  erhält man aus  $q_c$  und  $p_c$  aus der Beziehung

$$R = \frac{q_c - p_c}{1 - q_c \cdot p_c}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$$R(0,6 \text{ MeV}) = 2,97 \pm 0,05.$$

Für einfallende Strahlung von unbekanntem Polarisationsgrad  $P$  mißt man das Asymmetrieverhältnis  $q$  und erhält  $P$  aus der Beziehung

$$P = \frac{(q - 1)(R + 1)}{(q + 1)(R - 1)}. \quad (1)$$

### Messungen

Die zu den endgültigen Messungen verwendete As<sup>74</sup>H<sub>3</sub>-Quelle hatte zu Beginn eine Aktivität von etwa 5 mC. Sie war so an der Drehscheibe (Fig. 3) angebracht, daß die um einen mittleren Winkel von 99° gestreuten Quanten in das Polarimeter gelangten. Es wurde in den vier Polarimeterstellungen abwechselnd mit Germanium- und Zinkstreuer gemessen.

<sup>41</sup> KLEIN, O., u. Y. NISHINA: Z. Physik **52**, 853 (1922).

Die Änderung der Präparatstellung und das Auswechseln der Streuer erfolgte automatisch alle 2 min. Die Zählraten betrugen zu Beginn der Messungen im Mittel 32 Imp/min, der Effekt 1,9 Imp/min. Es wurde etwa eine Woche lang gemessen. Darauf wurde die Apparatur auf einen Streuwinkel von  $135^\circ$  umgestellt. Die Abschirmung der Zähler war hier schlechter. Zu Beginn der Messungen wurden im Mittel 56 Imp/min erhalten. Der Effekt betrug im Mittel 1,0 Imp/min. Die Messungen dauerten 14 Tage.

Die Auswertung der Messungen erfolgte ähnlich wie bei der Eichung des Polarimeters (vorhergehendes Kapitel). Für die Asymmetrieverhältnisse  $q$  bei den Streuwinkeln  $99^\circ$  und  $135^\circ$  ergab sich:

$$\left(\frac{1}{q}\right)_{99^\circ} = 2,04 \pm 0,36. \quad (q)_{135^\circ} = 2,40 \pm 0,74.$$

Daraus wurde der Polarisationsgrad  $P$  nach Gl. (1) berechnet:

$$P_{99^\circ} = -0,691 \begin{matrix} +0,179 \\ -0,139 \end{matrix} \quad P_{135^\circ} = 0,830 \begin{matrix} +0,210 \\ -0,330 \end{matrix}.$$

### Diskussion der Meßergebnisse

Der Drehimpuls des  $\text{Ge}^{74}$ -Kernes im Grundzustand  $I_g$  ist 0, da es sich um einen  $gg$ -Kern handelt. Dies geht außerdem aus Untersuchungen des Mikrowellenspektrums von C. H. TOWNES u. a. hervor<sup>42</sup>. Aus der Beziehung

$$|I_a - I_g| \leq \text{Multipolordnung} \leq I_a + I_g,$$

wobei  $I_a$  der Kerndrehimpuls im angeregten Zustand ist, folgt wegen  $I_g = 0$

$$I_a = \text{Multipolordnung}.$$

Da elektrische und magnetische Übergänge derselben Multipolordnung angeregte Niveaus mit entgegengesetzter Parität verlangen, liegt hier ein reiner Übergang vor. Der nach der Theorie erwartete Polarisationsgrad ist in Abhängigkeit vom Streuwinkel für  $M1$ -,  $M2$ -,  $E1$ -,  $E2$ -Übergänge in Fig. 6 aufgetragen. Bei der Berechnung der Kurven wurden die für Gamma-Gammakaskaden von D. R. HAMILTON e. a.<sup>43, 44</sup> hergeleiteten Richtungs-Polarisationskorrelationen benutzt. Das ist möglich, weil sich die Beziehungen nicht ändern, wenn statt der Emission die Absorption eines Quants betrachtet wird. (Die zur Anregung verwendeten Gammaquanten sind wie weiter vorne beschrieben nur dann resonant, wenn der zerfallende  $\text{As}^{74}$ -Kern durch die Neutrino- bzw. Positronenemission einen geeigneten Rückstoß in Emissionsrichtung des

<sup>42</sup> TOWNES, C. H., J. M. MAYS u. B. P. DAILEY: Phys. Rev. **76**, 700 (1949).

<sup>43</sup> HAMILTON, D. R.: Phys. Rev. **74**, 782 (1948).

<sup>44</sup> BIEDENHARN, L. C., u. M. E. ROSE: Rev. Mod. Phys. **25**, 729 (1953).

Gammaquants erhielt. Dadurch ist eine Auswahl der Emissionsrichtung des Neutrinos bzw. des Positrons bedingt, so daß die resonante Gammastrahlung teilweise zirkular polarisiert ist. Diese zirkulare Polarisation hat keinen Einfluß auf die Richtungs-Polarisationskorrelation, da nur die lineare, nicht aber die zirkulare Polarisation eingeht.)

Die beiden, in Fig. 6 ebenfalls eingetragenen Meßwerte bestätigen einen  $E2$ -Übergang, so daß dem 596 KeV-Niveau des  $\text{Ge}^{74}$  der Kerndrehimpuls  $2\hbar$  und dieselbe Parität wie dem Grundzustand zuzuschreiben sind. Da die Parität von  $gg$ -Kernen im Grundzustand stets gerade ist, handelt es sich also um einen  $2^+$ -Zustand.

Im Sinne des Kollektivmodells ist das  $2^+$ -Niveau als Vibrationszustand eines sphärischen Kernes zu deuten<sup>45</sup>. Die verhältnismäßig geringe Anregungsenergie von 596 KeV paßt gut zu den bei benachbarten Kernen abseits der magischen Zahlen 20 und 50 gefundenen Werten (bei den magischen Zahlen selbst ist sie wesentlich größer)<sup>46</sup>.

Für den zweiten angeregten Zustand wäre empirisch eine Anregungsenergie von etwa 1,3 MeV zu erwarten. Möglicherweise läßt sich die von R. M. SINCLAIR<sup>47</sup> bei Neutronenanregung gefundene 1,23 MeV-Gammastrahlung mit diesem Niveau in Verbindung bringen.

Herrn Prof. Dr. R. FLEISCHMANN danke ich aufrichtig für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge. Herrn Prof. Dr. H. SCHOPPER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung bei der Ausführung und für viele fruchtbare Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. U. SCHMIDT-ROHR vom Max-Planck-Institut in Heidelberg danke ich ganz besonders für die mit mühevollen Vorversuchen verbundene Herstellung von  $\text{As}^{74}$  für mehrere Probepreparate. Ein starkes Präparat für die endgültigen Messungen erhielten wir von der Firma Bayer-Leverkusen (Hersteller Philips-Amsterdam). Herrn Dr. H. A. SCHELL vom Forschungslabor der Siemens-Schuckertwerke in Erlangen gilt mein Dank für die Germaniumtargets sowie die Herstellung und leihweise Überlassung des Germaniumstreukörpers.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Geräten, die bei dieser Untersuchung verwendet wurden.

<sup>45</sup> MOTTELSON, B. R.: Rev. Mod. Phys. **29**, 189 (1957).

<sup>46</sup> SCHARFF-GOLDHABER, G.: Phys. Rev. **90**, 587 (1953).

<sup>47</sup> SINCLAIR, R. M.: Phys. Rev. **99**, 621 (1955).

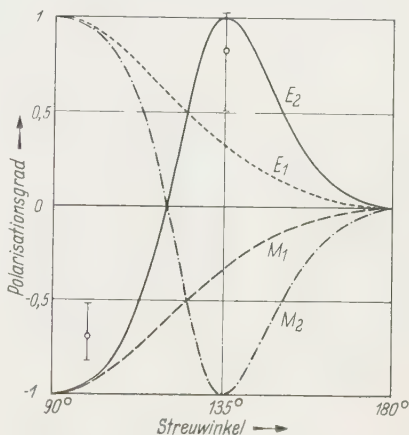


Fig. 6. Polarisationsgrad  $P$  von resonant gestreuter Gammastrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel für  $E1$ -,  $E2$ -,  $M1$ -,  $M2$ -Übergänge und Drehimpuls  $O$  der streuenden Kerne im Grundzustand nach der Theorie (Punktgeometrie). Die Meßwerte für  $\text{Ge}^{74}$  sind eingetragen (endliche Raumwinkel)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Über Temperaturabhängigkeit und Form der langwelligsten Excitonenbande in KJ-Kristallen\*

Von

URSULA HAUPT

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

In the region of the first exciton band the extinction coefficient of KJ crystals has been measured between 20 and 900 °K, covering a range from  $10^{-2}$  to  $10^5 \text{ mm}^{-1}$ . Measurements were made on zone-refined single crystals, samples of KJ melted between quartz plates, and thin evaporated layers. Below 400 °K there are differences between the extinction curves measured on evaporated layers and on samples melted between quartz plates, which are ascribed to the higher concentrations of lattice defects in evaporated layers. The extinction coefficient on the long-wave tail of the exciton band depends exponentially upon frequency. This exponential band shape does not agree with the Gaussian or Lorentzian shape computed by TOYOZAWA.

### § 1. Einleitung

Im ultravioletten Absorptionsspektrum der Alkalihalogenide fanden HILSCH und POHL<sup>1</sup> 1929 eine Reihe verhältnismäßig scharfer Banden, deren langwelligste sie einem Elektronenübergang vom Halogen- zum Alkaliion zuschrieben. Für die spektrale Lage des Bandenmaximums gaben sie eine empirische Formel an:

$$h\nu_{\max} = \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - I \quad (1)$$

( $\alpha$  = Madelung-Faktor,  $r$  = Ionenabstand,  $E$  = Elektronenaffinität des Halogens,  $I$  = Ionisierungsarbeit des Alkaliatoms), die die Meßergebnisse innerhalb weniger Prozent wiedergibt.

Nach Arbeiten von FRENKEL<sup>2</sup>, WANNIER<sup>3</sup> und SLATER und SHOCKLEY<sup>4</sup> über Anregungsniveaus im festen Körper konnte die Entstehung dieser Eigenabsorptionsbande allgemeiner beschrieben werden: Die absorbierte Lichtenergie erzeugt einen Anregungszustand, der im Kristall frei beweglich ist und als „Exciton“ bezeichnet wird.

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung Essen 1958 und auf der Internat. Tagg. über Halbleiter, Rochester, U.S.A. 1958.

<sup>1</sup> HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **59**, 812 (1930).

<sup>2</sup> FRENKEL, J.: Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).

<sup>3</sup> WANNIER, G.: Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

<sup>4</sup> SLATER, J. C., u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **50**, 705 (1936).

Nach DEXTER<sup>5</sup> sind beide Modelle gleichberechtigte Näherungen, die prinzipiell beide eine genaue Darstellung der Spektren ermöglichen sollten.

Die Messungen von HILSCH und POHL sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Die Temperaturabhängigkeit der Excitonenbanden hat zuerst FESEFELDT<sup>6</sup> untersucht. Seine Messungen ergeben vor allen Dingen die Verschiebung des Bandenmaximums. Die Gestalt der Bande ist außer durch die Temperatur wesentlich durch Gitterstörungen mitbestimmt, die in den von ihm verwendeten Aufdampfschichten enthalten waren.

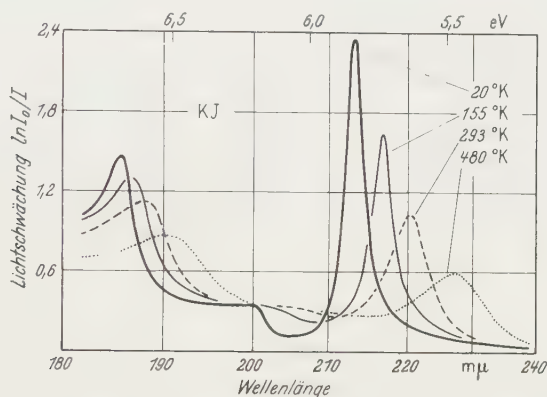


Fig. 1. Die Lichtschwächung einer aufgedampften KJ-Schicht bei verschiedenen Temperaturen (entnommen aus <sup>9</sup>)

Nachdem in den letzten Jahren der Einfluß von Gitterstörungen auf die optische Eigenabsorption in mehreren Arbeiten<sup>7-9</sup> untersucht worden ist, soll in der vorliegenden Arbeit Form und Temperaturabhängigkeit der langwelligsten Excitonenbande an möglichst störungsfreien Schichten und Einkristallen ausgemessen werden. Zur Übersicht wird in Fig. 1 der Verlauf der Lichtschwächung in einer aufgedampften KJ-Schicht im Wellenlängenbereich zwischen 180 und 240 mμ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Man sieht bei 20 °K die beiden langwelligsten Excitonenbanden und eine Stufe bei 200 mμ, die nach TAFT und PHILIPP<sup>10</sup> dem Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband zugeordnet werden kann. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Banden zu längeren Wellen; gleichzeitig beobachtet man eine Zunahme der Halbwertsbreite.

<sup>5</sup> DEXTER, D. L.: Phys. Rev. **108**, 707 (1957).

<sup>6</sup> FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 623 (1930).

<sup>7</sup> CHIAROTTI, G.: Phys. Rev. **107**, 381 (1957).

<sup>8</sup> FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

<sup>9</sup> MARTIENSSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).

<sup>10</sup> TAFT, E. A., u. H. R. PHILIPP: J. Phys. Chem. Solids **3**, 1 (1957).

Die hier aufgetragene Lichtschwächung enthält außer dem Absorptionsanteil noch Reflexions- und Streuungsanteile, die für aufgedampfte Schichten nicht genau bekannt sind; aus Messungen solcher Art kann deshalb die Form der Excitonenbanden nicht zuverlässig bestimmt werden. Dagegen ist es möglich, an Einkristallen durch Messungen an Proben verschiedener Dicke die Reflexions- und Streuungsverluste zu ermitteln und den genauen Verlauf der Extinktionskonstante zu erhalten. An diesen dickeren Proben läßt sich nicht die Extinktion in der Nähe der Maxima bestimmen, man kann jedoch den Ausläufer der langwelligsten Bande, die Extinktionskante des Kristalls, auf diese Weise ausmessen und dadurch die Bandenform auf der langwelligsten Seite des Maximums bekommen.

Entsprechende Messungen sind von MARTIENSSEN<sup>9</sup> an KBr-Kristallen ausgeführt worden und haben für die Extinktionskonstante auf der langwelligsten Seite der Bande eine exponentielle Abhängigkeit von  $\nu/T$  ergeben. Hier soll diese exponentielle Gestalt der Excitonenbande am Beispiel von KJ-Kristallen genauer nachgeprüft werden, da die Bande in KJ in einem bequemen zugänglichen Spektralbereich liegt.

## § 2. Experimentelles

### a) Meßanordnung

Gemessen wird die Lichtschwächung der Kristalle, definiert als

$$\ln \frac{\text{auffallende Intensität } I_0}{\text{durchgelassene Intensität } I} \quad (2)$$

Sie enthält außer der Extinktion auch Verluste durch Streuung und Reflexion. Wenn diese abgeschätzt werden können (vgl. § 2c), kann man aus der korrigierten Lichtschwächung die Extinktionskonstante  $K$  ermitteln:

$$K = \frac{1}{d} (\ln I_0/I)_{\text{kor.}} \quad (3)$$

( $d$  = Schichtdicke). Die Absorptionskonstante erhält man daraus durch Multiplikation mit dem Brechungsindex  $n$ . In einem Spektralbereich, in dem  $n$  konstant ist, stimmt der Verlauf der Extinktion überein mit dem der Absorption. Für  $n=1$  sind Extinktions- und Absorptionskonstante identisch.

Die Messungen werden ausgeführt mit einem Zeiss-Spektralphotometer M4Q mit Quarzprisma. Der Ausgangsspalt des Monochromators wird mit einem Quarz-Flußspat-Achromaten auf die Meßprobe abgebildet. Als Lichtquelle dient im Wellenlängenbereich oberhalb 350 m $\mu$  eine Wolframlampe, unterhalb 350 m $\mu$  eine von der Firma Dr. Kern & Sprenger in Göttingen gelieferte wassergekühlte H<sub>2</sub>-Lampe. Die kurzwellige Grenze des erreichbaren Spektralgebiets liegt bei 205 m $\mu$ .

Für die Messungen bei hohen Temperaturen wird der Kristall in einem 15 cm langen Röhrenofen auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Ofentemperatur wird über ein Ni—CrNi-Thermoelement mit einem Fallbügelregler auf  $\pm 2^\circ$  konstant gehalten.

Um die Wärmestrahlung, die sich besonders oberhalb von 800 °K störend bemerkbar macht, auszublenden, wird das Bild des Austrittsspalts auf dem Kristall mit einer Quarzlinse auf einen Spalt unmittelbar vor dem Multiplier abgebildet. Der Einfluß der restlichen Ofenstrahlung kann im Verstärker kompensiert werden.

Messungen zwischen 20 und 500 °K werden in einem schon früher beschriebenen Kryostaten durchgeführt<sup>11</sup>. Die Temperatur des Kristallträgers kann in diesem Bereich beliebig eingestellt und für die Dauer einer Messung (etwa 20 min) konstant gehalten werden. Temperaturen unterhalb von 20 °C erhält man durch Kühlen mit flüssigem Sauerstoff oder Wasserstoff, Temperaturen über 20 °C durch Einführen eines Heizfingers in den Kryostaten. Die Kristalltemperatur wird in diesem Bereich mit einem Manganin-Konstantan-Thermoelement gemessen.

### *b) Herstellen der Meßproben*

Da die Extinktionskonstante über einen Bereich von 7 Zehnerpotenzen ausgemessen werden soll, von  $K = 10^{-2}$  bis  $K = 10^5 \text{ mm}^{-1}$ , ist es notwendig, die Dicke der Proben von  $10^{-5}$  bis 10 mm zu variieren. Bis herab zu einer Dicke von etwa 0,2 mm werden einkristalline Spaltstücke verwandt. Dünnere Schichten erhält man durch Einschmelzen von KJ-Plättchen zwischen Quarzplatten. Drückt man die Quarzplatten während des Schmelzens zusammen, kann man je nach aufgewandtem Druck Schichtdicken bis herab zu 100 m $\mu$  erreichen (HILSCH<sup>12</sup>).

Da die Polierrauigkeit der Quarzplatten in der gleichen Größenordnung liegt, ist die Dicke dieser Schichten sehr ungleichmäßig. Die Meßergebnisse können dadurch je nach Größe der Dickendifferenzen in der Meßprobe erheblich verfälscht werden: Die gemessenen Extinktionskonstanten werden zu klein, die Kurven zu flach. Für die Messungen an den dünnsten geschmolzenen Schichten werden daher kleine Bereiche in den Proben ausgeblendet, in denen die Schichtdicke hinreichend konstant erscheint.

Bis etwa 1  $\mu$  kann die Dicke der zwischen Quarz eingeschmolzenen Schichten durch Wägen des geschmolzenen KJ und Ausmessen der bedeckten Fläche bestimmt werden. Darunter erhält man die Schichtdicke durch Anschließen der gemessenen Extinktionskurven an die schon

<sup>11</sup> BOSCH, E.: Z. Physik **137**, 89 (1954).

<sup>12</sup> HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **48**, 384 (1928).

vorhandenen Werte. Dazu ergeben sich zwei verschiedene Möglichkeiten: Erstens kann die Lage der Extinktionskante bei einer bestimmten Temperatur mit der von dickeren Proben verglichen werden, zweitens kann man die Temperaturverschiebung der Extinktionskante an die Temperaturverschiebung bei Proben bekannter Dicke anschließen. Beide Verfahren ergeben etwa die gleichen Dicken.

Zum Ausmessen der Lichtschwächung bei sehr großen Extinktionskonstanten werden Schichten mit Dicken zwischen 10 und 100 m $\mu$  aufgedampft. Das Vakuum ist während des Aufdampfens stets besser als  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr. Um möglichst störungsfreie Schichten zu erhalten, wird bei Zimmertemperatur aufgedampft und anschließend einige Stunden zwischen 50 und 100 °C getempert, bevor man auf die Meßtemperatur abkühlt. Die Dicken werden nach TOLANSKY<sup>13, 14</sup> im Licht der grünen Quecksilberlinie bei 5461 Å gemessen. Bei den dünnsten aufgedampften Schichten kann die Dicke außerdem aus einem Vergleich der bei Zimmertemperatur gemessenen Bandenhöhe mit den von BAUER<sup>15</sup> bestimmten Werten der Extinktionskonstante berechnet werden.

### *c) Fehlerquellen*

In dem gemessenen Lichtschwächungsverhältnis  $\ln I_0/I$  sind außer der Absorption noch Streuungs- und Reflexionsverluste enthalten. Man kann sie weitgehend ausschalten, indem man zwei Kristalle möglichst gleicher Oberflächenbeschaffenheit, aber verschiedener Dicke, gegeneinander mißt. Dieses Verfahren ist aber nur anwendbar wenn die Steilheit der Extinktionskante nicht zu groß ist.

Bei optisch guten Oberflächen, vor allem Spaltflächen, ist die Streureflexion in hinreichend großem Abstand vom Bandenmaximum weitgehend unabhängig von der Wellenlänge. Man kann aus den Verlusten im absorptionsfreien Spektralgebiet die Verluste im Absorptionsgebiet abschätzen<sup>16</sup>. Eine Kontrolle für diese Abschätzung erhält man aus einem Vergleich der Meßwerte an verschieden dicken Kristallen.

Bei tiefen Temperaturen sind diese Korrekturen nicht mehr anzuwenden. Wegen der großen Steilheit der Bande liegt die Bandenflanke in ihrem gesamten Verlauf sehr dicht beim Maximum, die Reflexion der Kristalle ist jetzt im ganzen Meßbereich stark wellenlängenabhängig; daher kann man am Verlauf der Lichtschwächung die Grenze zwischen absorptionsfreiem und Absorptionsgebiet nicht mehr deutlich erkennen. In diesem Bereich wird zur Korrektur der aufgenommenen Licht-

<sup>13</sup> TOLANSKY, S.: Nature, Lond. **152**, 722 (1943).

<sup>14</sup> TOLANSKY, S.: Phil. Mag. **37**, 390 (1946).

<sup>15</sup> BAUER, G.: Ann. Phys. (5) **19**, 434 (1934).

<sup>16</sup> MOSER, F., u. F. URBACH: Phys. Rev. **102**, 1519 (1956).

schwächungskurven das von TAFT und PHILIPP<sup>10</sup> gemessene Reflexionsvermögen von KJ-Einkristallen herangezogen.

Neben den Meßfehlern, die durch die unbekannte Streureflexion an den Kristalloberflächen bedingt sind, entsteht eine zweite Fehlerquelle durch die spektrale Bandbreite des Meßlichts. Sie beträgt im Meßgebiet etwa 0,005 eV bei 350 m $\mu$  und 0,015 eV bei 214 m $\mu$ . Auch dieser Fehler fällt, da die zu messende Extinktionskante dann sehr steil wird, um so mehr ins Gewicht, je tiefer die Temperatur ist. MOSER und URBACH<sup>16</sup> haben für einen exponentiellen Verlauf der Extinktionskonstante mit der Frequenz den durch die spektrale Bandbreite verursachten Fehler berechnet. Es zeigt sich, daß die Extinktionskonstante auf Grund dieses Fehlers bei kleiner Lichtschwächung zu groß, bei großer dagegen zu klein gemessen wird. Bei einer Lichtschwächung  $(\ln I_0/I)_{\text{kor.}} = 1$  wird dieser Meßfehler zu Null. Zur Auswertung bei tiefen Temperaturen werden daher nur die Meßpunkte benutzt, für die das zutrifft.

Schließlich ist noch der durch Temperaturschwankungen verursachte Fehler zu berücksichtigen. Für eine exponentielle Gestalt der Extinktionskante erhält man für eine feste Wellenlänge bei einer relativen Temperaturschwankung  $\Delta T/T$  einen relativen Fehler in der Extinktionskonstante  $\Delta K/K$ :

$$\Delta K/K = \Delta T/T \cdot \ln K_0/K \quad (4)$$

mit  $K_0 = 5,9 \cdot 10^8 \text{ mm}^{-1}$  aus Gl. (5).

Im Meßgebiet ist der relative Temperaturfehler stets kleiner als 2%. Das ergibt im ungünstigsten Fall, bei kleinen Extinktionskonstanten, einen Meßfehler von 20%. Wegen der logarithmischen Auftragung der Fig. 4 entspricht das aber nur einer Unsicherheit in der Ordinate um 0,8 mm. Bei höheren Extinktionskonstanten wird dieser Fehler kleiner.

#### d) Reinigung der Kristalle

Im vorigen Abschnitt wurden nur die apparativ bedingten Meßfehler diskutiert. Beim KJ wird das Ausmessen der Extinktionskante außerdem noch durch Verunreinigungen erschwert, deren Absorption der Eigenabsorption unmittelbar vorgelagert oder überlagert ist. In Fig. 2 zeigt Kurve 1 den an einem Kristall der Firma Korth, Kiel, gemessenen Extinktionsverlauf bei 20 °K. Bei 232 und 224 m $\mu$  sieht man die TI-Phosphorbanden<sup>12, 17</sup>, die den Fuß der Eigenabsorption verdecken. Das Extinktionsverhalten eines nach KYROPOULOS<sup>18</sup> an Luft gezogenen Kristalls — Ausgangsmaterial KJ p.a. von Merck — zeigt Kurve 2: Die TI-Banden sind verschwunden, aber eine breite Stufe in der Höhe  $K = 1 \text{ mm}^{-1}$  bei etwa 230 m $\mu$  ist immer noch der Eigenabsorption vorgelagert. Diese Stufe wird abgebaut, wenn man einen Kristall vom

<sup>17</sup> YUSTER, P. H., u. C. J. DELBECQ: J. Chem. Phys. **88**, 892 (1953).

<sup>18</sup> KYROPOULOS, S.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 (1926).

gleichen Ausgangsmaterial nach einem etwas abgeänderten Verfahren von STOCKBARGER<sup>19</sup> im Vakuum zieht (Kurve 3). Beim Ziehen an Luft werden demnach sauerstoffhaltige Störstellen eingebaut, deren Absorption der Eigenabsorption überlagert ist<sup>20</sup>.

Um zu sehen, wie weit die Lage der Kurve 3 noch durch Verunreinigungen bestimmt ist — nach einer Arbeit von ROLFE<sup>21</sup> konnte man vermuten, daß der Kristall noch absorbierende OH<sup>-</sup>-Störstellen enthält — ist das Kristallpulver vor dem Aufschmelzen bei allmählich ansteigender

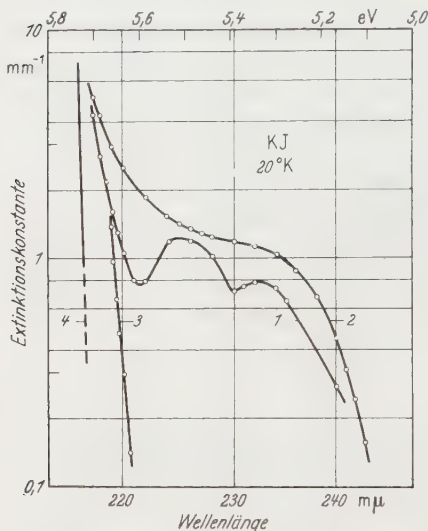


Fig. 2. Extinktionsverlauf von vier KJ-Kristallen verschiedenen Reinheitsgrades. 1 von KORTI geliefert, 2 an Luft gezogen, 3 im Vakuum gezogen, 4 zonengereinigt

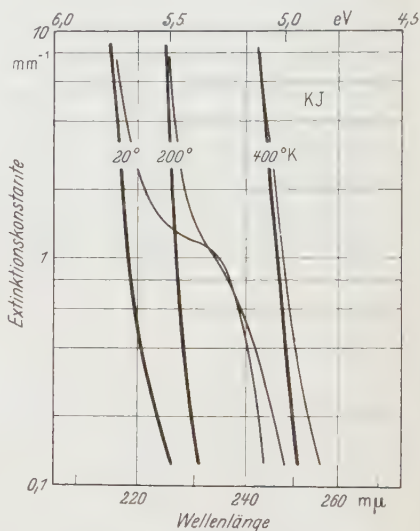


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Störstellenbande. Die dick ausgezogenen Kurven zeigen die Extinktion der zonengereinigten, die dünnen die Extinktion der an Luft gezogenen Kristalle

Temperatur 80 Std lang im Hochvakuum getrocknet und anschließend im Vakuum gezogen worden. Der gemessene Extinktionsverlauf stimmt überein mit Kurve 3. Auch Behandlung der Schmelze mit Joddampf, um vorhandene Sauerstoffverbindungen zu reduzieren, bringt keine Änderung der Extinktion mehr. Kurve 4 zeigt den Extinktionsverlauf eines Kristalls nach acht Durchgängen im Zonenreinigungungsverfahren in einer im hiesigen Institut gebauten Apparatur<sup>22</sup>. Man erkennt deutlich, daß durch die Zonenreinigung noch eine wesentliche Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit im UV erreicht worden ist.

<sup>19</sup> STOCKBARGER, D.C.: Rev. Sci. Instrum. **7**, 133 (1936).

<sup>20</sup> KERCKHOFF, F.: Diss. Göttingen 1959.

<sup>21</sup> ROLFE, F.: Phys. Rev. Letters **1**, 56 (1958).

<sup>22</sup> GRÜNDIG, H.: Diplomarbeit Göttingen 1957.

In Ergänzung zu Fig. 2 zeigt Fig. 3, in welcher Weise der Unterschied in der Extinktion verschieden reiner Kristalle durch die Meßtemperatur beeinflusst wird. Es ist die Extinktion für einen zonen-gereinigten (dick ausgezogene Kurven) und einen an Luft gezogenen Kristall bei den Meßtemperaturen 20, 200 und 400 °K aufgetragen. Die breite vorgelagerte Extinktionsstufe bei 20 °K, die durch die Sauerstoff enthaltenden Störstellen hervorgerufen wird, ist bei 400 °K fast ganz unter dem Ausläufer der Grundgitterabsorption verschwunden.

### § 3. Meßergebnisse

#### a) Messungen bei Temperaturen oberhalb 200 °K

Fig. 4 zeigt die Gestalt der Extinktionskante in KJ-Kristallen bei einer Reihe von Temperaturen bis herauf zu 900 °K. Die Extinktionskonstante ist im logarithmischen Maßstab gegen die Photonenenergie  $h\nu$  aufgetragen. Die eingezeichneten Meßpunkte sind an Einkristallen und zwischen Quarz eingeschmolzenen Proben aufgenommen worden. Auf der langwelligigen Seite der Maxima lassen sie sich durch Geraden verbinden, deren Steilheit mit steigender Temperatur abnimmt. Die an aufgedampften Schichten erhaltenen Extinktionskurven sind ohne Meßpunkte eingezeichnet. Bei 400 und 500 °K schließen sie gut an die an kompakten Schichten gemessenen Extinktionskonstanten an. Unterhalb von 400 °K trifft das nicht mehr zu, die Differenz im Extinktionsverhalten kompakter und aufgedampfter Schichten nimmt mit tieferen Temperaturen zu:

Die zwischen Quarz eingeschmolzenen Proben sind bei gleicher Wellenlänge durchsichtiger als die dünneren Aufdampfschichten.

Wie auch in Fig. 1 schon zu sehen war, findet man mit zunehmender Temperatur eine Rotverschiebung der Bande: Erstens verschiebt sich das Maximum, und zweitens rückt der Fuß der Bande wegen der zu-

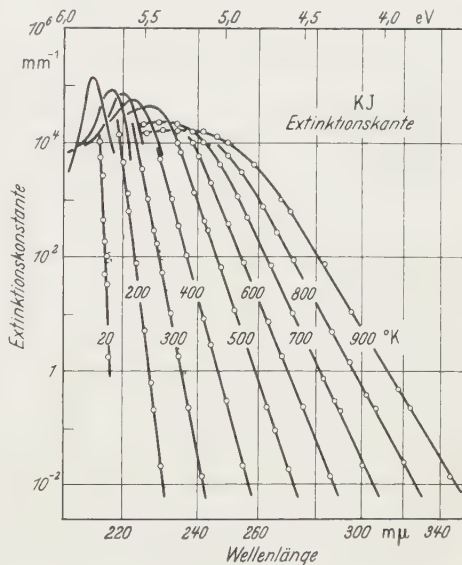


Fig. 4. Die Extinktionskante von KJ zwischen 20 und 900° K. Die an aufgedampften Schichten gemessenen Extinktionskurven sind ohne Meßpunkte eingezeichnet. Sie schließen bei tiefen Temperaturen nicht an die Extinktionskurven kompakter Schichten an

nehmenden Halbwertsbreite zu längeren Wellen vor. Der Extinktionsverlauf auf der kurzwelligen Seite vom Maximum zeigt, daß sich die Bande mit zunehmender Temperatur immer weniger über das anschließende Kontinuum erhebt.

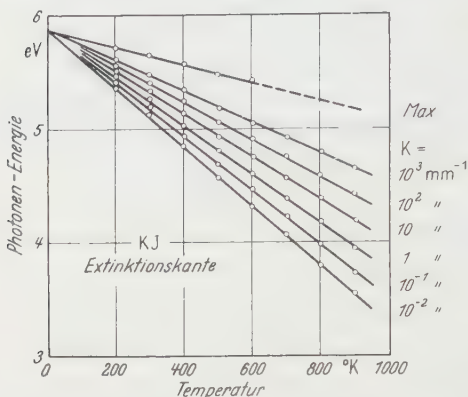


Fig. 5. Parameterdarstellung der Extinktionskante von KJ. Zu jeder Temperatur ist diejenige Photonenenergie angegeben, bei der die Extinktionskonstante  $K$  den am rechten Bildrand angegebenen Wert annimmt

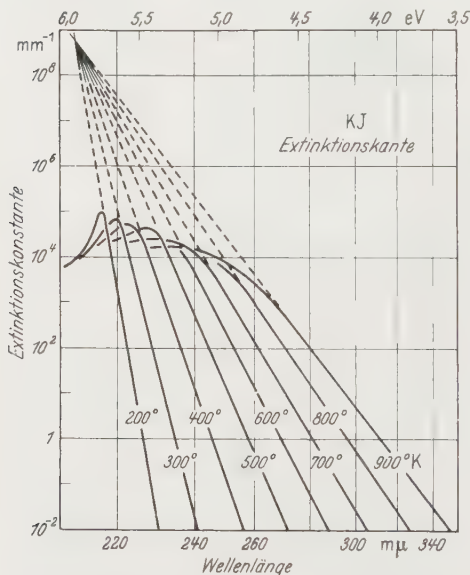


Fig. 6. Gültigkeit des Exponentialgesetzes für die an KJ gemessene Extinktionskante. Die gestrichelten Geraden sind nach Gl. (5) berechnet, die ausgezogenen Kurven geben den gemessenen Extinktionsverlauf wieder

Die Temperaturverschiebung und die zunehmende Steilheit der Bandenflanke bei tiefen Temperaturen sieht man noch deutlicher in Fig. 5. In diesem Bild ist in Abhängigkeit von der Meßtemperatur diejenige Photonenenergie aufgetragen, bei der die Extinktionskonstante den auf der rechten Seite des Bildes angegebenen Wert annimmt. Diese Geraden schneiden sich alle in einem Punkt. Das bedeutet in der logarithmischen Darstellung der Fig. 4: Die Steilheit der Bandenflanke ist der Temperatur umgekehrt proportional.

Der langwellige Abfall der Excitonenbande läßt sich demnach darstellen durch eine Formel, wie sie auch MARTIENSSSEN<sup>9</sup> für KBr gefunden hat. Für die Extinktionskonstante  $K$  gilt:

$$K = K_0 \cdot e^{-\sigma \frac{h\nu_0 - h\nu}{kT}} \quad (5)$$

mit den Konstanten  $K_0 = 5,9 \cdot 10^8 \text{ mm}^{-1}$ ,  $h\nu_0 = 5,89 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0,82$ .

Diese hier gefundene exponentielle Abhängigkeit der Extinktionskonstante von  $1/T$  ist zuerst 1953 von URBACH<sup>23</sup> an den Silberhalogeniden

<sup>23</sup> URBACH, F.: Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).

innerhalb eines beschränkten Temperatur- und Extinktionskonstantenbereichs beobachtet worden. Einen Überblick über die Gültigkeit des Exponentialgesetzes für die an KJ gemessene Extinktionskante gewinnt man aus Fig. 6. Die gestrichelten Geraden stellen den aus Gl. (5) berechneten Verlauf der Extinktionskonstante dar, ihr Schnittpunkt hat die Koordinaten  $K_0$  und  $h\nu_0$ . Die ausgezogenen Kurven geben die Meßergebnisse wieder. Auf der langwelligen Seite des Maximums weichen die Meßkurven von den gestrichelten Geraden ab. Für die spektrale Lage des Bandenmaximums findet man in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen<sup>6,9</sup> eine lineare Verschiebung mit der Temperatur:

$$h\nu_{\max} = h\nu_0 - \beta T, \quad \text{mit } \beta = 8,34 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K.} \quad (6)$$

In Fig. 5 ist die Lage der Bandenmaxima ebenfalls eingetragen und mit Max. bezeichnet. Sie schneidet ebenso wie die an kompakten Schichten erhaltenen Geraden die Ordinate bei  $h\nu_0 = 5,89 \text{ eV}$ .

#### *b) Messungen bei Temperaturen unterhalb 200 °K*

Unterhalb 200 °K machen sich beim Ausmessen der Bandenflanke wegen ihrer großen Steilheit die in § 2c diskutierten Fehler besonders stark bemerkbar. Fig. 7 zeigt die Messungen bei 20 und 90 °K noch einmal in vergrößertem Maßstab. Man sieht den an kompakten Kristallproben gemessenen Extinktionsverlauf – im logarithmischen Maßstab des Bildes als Gerade dargestellt – und die in dieser Darstellung sehr breiten, an Aufdampfschichten gemessenen Maxima.

Das Zustandekommen der eingetragenen Geraden ist für 20 °K oben rechts in Fig. 7 herausgezeichnet. Der durch die Bandbreite des Meßlichts verursachte Fehler läßt die an verschiedenen Probendicken gemessenen Extinktionskurven zu flach erscheinen. Sie schließen nicht mehr wie bei höheren Temperaturen aneinander an, sondern liegen annähernd parallel zueinander in Ordinatenrichtung verschoben. Aus jeder Meßkurve wird nur der Punkt entnommen, für den die korrigierte Lichtschwächung gleich 1 ist, da dann der Bandbreitenfehler verschwindet. Die Verbindung dieser Punkte liefert die eingezeichneten Geraden.

Beim Ausmessen der Maxima ist der Bandbreitenfehler wegen der abnehmenden Steilheit nicht mehr so groß. Die an Aufdampfschichten verschiedener Dicke gemessenen Extinktionskurven stimmen annähernd überein.

Bei  $K = 0,2 \text{ mm}^{-1}$  liegt der Meßpunkt auf der langwelligen Seite des extrapolierten Bandenverlaufs. Der Fuß der Bande wird demnach immer noch durch die Absorption von Verunreinigungen überdeckt, die bei dem Reinigungsprozeß zurückgeblieben sind.

Die gestrichelten Geraden bezeichnen den nach Gl. (5) berechneten Verlauf der Bandenflanke. Im Vergleich dazu liegen die bei 20 und 90 °K gemessenen Extinktionskurven zu langwellig. Berechnet man nach Gl. (6) die Lage des Maximums für 20 und 90 °K, so ergibt sich

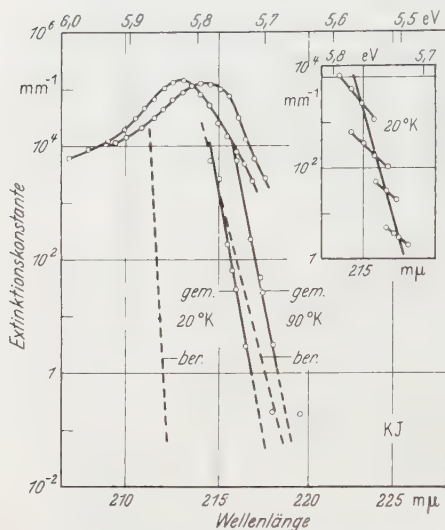


Fig. 7. Das Extinktionsverhalten von KJ bei 20 und 90 °K, gemessen an kompakten Kristallproben (ausgezogene Geraden) und an Aufdampfschichten (Glockenkurven). Oben rechts sind für 20 °K vier Meßkurven herausgezeichnet. Wegen der spektralen Bandbreite des Meßlichts sind sie gegen die Extinktionskante geneigt. Ihnen wird der Punkt entnommen, für den  $K \cdot d = 1$  ist. Die Verbindung dieser Punkte liefert die dick ausgezogenen Geraden. Die gestrichelten Geraden stellen den aus Gl. (5) berechneten Verlauf der Extinktionskonstante dar

auch hier eine Rotverschiebung der gemessenen gegenüber den berechneten Werten. Außerdem zeigt Fig. 7, daß man gegenüber den berechneten Geraden bei 20 °K eine zu geringe, bei 90 °K eine zu große Steigung findet.

Bei Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt ergibt die Gl. (5) eine scharfe Linie bei  $h\nu_0$ , in der Fig. 5 dargestellt durch den Schnittpunkt der Geraden bei 0 °K. Diese Linie wird in Wirklichkeit nicht erreicht. Die gefundene Rotverschiebung der gemessenen Extinktionskonstanten gegenüber den aus Gl. (5) berechneten bedeutet, daß die Meßpunkte für 20 und 90 °K unterhalb der in Fig. 5 gezeichneten Geraden liegen. Die bei 20 °K gemessene Lage des Bandenmaximums bei 5,83 eV findet man auf der mit Max. bezeichneten Geraden bei 75 °K; aus

den Meßwerten für Lage und Steilheit der Bandenflanke bei 20 °K ergeben sich Temperaturwerte von 66 bzw. 80 °K.

#### § 4. Diskussion

##### a) Vergleich der Messungen an aufgedampften und zwischen Quarz eingeschmolzenen Proben

In Fig. 4 sind die an aufgedampften KJ-Schichten gemessenen Extinktionskurven ohne Meßpunkte eingezeichnet. Bei 400 und 500 °K schließen sie gut an die an kompakten Schichten gemessenen Werte an, unterhalb von 400 °K ist das nicht mehr der Fall.

Unterschiede im Extinktionsverhalten aufgedampfter und gepreßter Proben sind auch früher schon beobachtet worden<sup>12</sup>. Sie wurden verursacht durch den hohen Gehalt an Gitterstörungen in den damals

verwendeten Aufdampfschichten. Im Verhältnis dazu sind die jetzt hergestellten Schichten als nahezu störungsfrei anzusehen. Die früher gemessene Verschiebung des Maximums kann an ihnen nicht mehr beobachtet werden.

Die Breite der Extinktionsbande dagegen ist an aufgedampften KJ-Schichten größer als an zwischen Quarz gepreßten Proben. Da die Meßwerte an Schichten verschiedener Dicke annähernd übereinstimmen, möchte man annehmen, daß es sich hier nicht nur um einen durch Streureflexion der Aufdampfschichten bedingten Effekt handelt, sondern daß tatsächlich eine Verbreiterung der Extinktionsbande vorliegt. FISCHER<sup>8</sup> hat mit abschreckender Kondensation und durch Zusätze stark gestörte Schichten hergestellt und deren verbreiterte und verschobene Extinktionsbanden der geringen Korngröße der Schichten und ihrer hohen Konzentration an Fehlordnungen zugeschrieben. Es scheint so, als ob auch bei gut getemperten Proben die zurückbleibenden Gitterstörungen, vor allem Korngrenzen, eine Verbreiterung der Extinktionsbande verursachen, die bei gepreßten Schichten wegfällt.

Bei höheren Temperaturen ist die durch thermische Störungen verursachte Bandbreite so groß, daß die Verbreiterung durch Gitterstörungen dagegen nicht mehr ins Gewicht fällt. Der Extinktionsverlauf an aufgedampften und gepreßten Schichten stimmt überein. Experimentell kann das nur bei 500 °K bestätigt werden. Bei höheren Temperaturen kann man keine Aufdampfschichten mehr verwenden, weil diese dann zusammenflocken oder verdampfen, bei tieferen Temperaturen müssen die zwischen Quarz gepreßten Schichten so dünn sein, daß es nicht mehr gelingt, sie mit hinreichend homogener Dicke herzustellen.

*b) Abweichungen des gemessenen Extinktionsverlaufs von dem Exponentialgesetz der Gl. (5)*

Die schon in § 3 b angegebene Gleichung

$$K = K_0 \cdot e^{-\sigma \frac{h\nu_0 - h\nu}{kT}} \quad (5)$$

beschreibt den spektralen Verlauf der Extinktionskonstante auf der langwelligsten Seite der Bande. Ihren Gültigkeitsbereich zeigte Fig. 6: Mit zunehmender Temperatur weichen die gemessenen Kurven bei immer niedrigeren Extinktionskonstanten von dem durch Gl. (5) gegebenen Verlauf ab. Bei 900 °K beginnt diese Abweichung schon bei  $1/20 K_{\max}$ , bei 500 °K erst bei  $1/2 K_{\max}$ .

Mit zunehmender Temperatur wird die Bande außerdem niedriger. Der gemessenen linearen Temperaturverschiebung des Maximums:

$$h\nu_{\max} = h\nu_0 - \beta T, \quad \text{mit } \beta = 8,34 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K} \quad (6)$$

entspricht aber nach Gl. (5) eine konstante Bandenhöhe  $K_{\max}^* = 2 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-1}$ , der sich die gemessenen Bandenmaxima bei tiefen Temperaturen nähern. Mit diesem  $K_{\max}^*$  kann man statt der Gl. (5) auch schreiben:

$$K = K_{\max}^* \cdot e^{-\sigma \frac{h\nu_{\max} - h\nu}{kT}}, \quad (5a)$$

wobei  $h\nu_{\max}$  die Lage des Bandenmaximums bei der jeweiligen Meßtemperatur  $T$  angibt.

Die bei steigender Temperatur zunehmende Abweichung des gemessenen Extinktionsverlaufs von dem oben angegebenen Exponentialgesetz erscheint verständlich, da man erwartet, daß das Produkt aus Halbwertsbreite und Höhe der Bande annähernd konstant bleibt.

Eine Abweichung der Meßergebnisse von der Gl. (5) bzw. (5a) findet man auch bei tiefen Temperaturen. Bei Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt liefert die Gl. (5) eine scharfe Linie bei  $h\nu_0$  mit der Höhe  $K_0$ . Für die Absorption eines Excitons im starren Idealgitter würde man diese Absorptionslinie auch erwarten. In Wirklichkeit kann man sie natürlich nicht messen, da wegen der Nullpunktsenergie und wegen eingefrorener Gitterstörungen auch beim absoluten Nullpunkt kein ideales, starres Gitter vorliegt. Steilheit und Lage der Bande werden sich daher mit abnehmender Temperatur Grenzwerten nähern, die durch den verbleibenden Energiegehalt des Kristalls bestimmt sind: Der Kristall verhält sich so, als ob seine „innere Temperatur“ höher wäre als die Meßtemperatur.

In § 3b sind aus den bei 20 °K erhaltenen Meßdaten nach Gl. (5) „innere Temperaturen“ zwischen 66 und 80 °K berechnet worden. Nach Messungen von BARRON, BERG und MORRISON<sup>24</sup> beträgt die Nullpunktsenergie von KJ  $2,96 \cdot 10^{-2} \text{ eV/Molekül}$ . Dem entspricht eine „Nullpunktstemperatur“ von 58 °K. Bei 20 °K ist demnach der Energiegehalt des Kristalls im wesentlichen durch die Nullpunktsenergie bestimmt.

### § 5. Schlußbemerkungen

Die Gestalt der Excitonenbande in den Alkalihalogeniden ist in jüngster Zeit von TOYOZAWA<sup>25</sup> theoretisch behandelt worden. Er berechnet bei tiefen Temperaturen eine Lorentz-Form für die Absorptionsbande, bei hohen Temperaturen eine Gauß-Form. Messungen an Aufdampfschichten, wie die in Fig. 1 dargestellten, werden von ihm zur Bestätigung seiner Theorie herangezogen. Aus diesen Messungen kann man aber, wegen des unbekannten Streuungs- und Reflexionsanteils

<sup>24</sup> BARRON, T.H.K., W.T. BERG u. J.A. MORRISON: Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **242**, 467 (1957).

<sup>25</sup> TOYOZAWA, Y.: Progr. Theoret. Phys. **20**, 53 (1958).

an der gemessenen Lichtschwächung, die Form der Bande nicht zuverlässig bestimmen. Auch aus den vorliegenden Messungen kann über die Form der Bande in der Nähe des Maximums keine genauere Aussage entnommen werden, jedoch ist jetzt die Gestalt ihres langwelligsten Ausläufers über viele Zehnerpotenzen ausgemessen worden. In diesem Spektralbereich ist der Brechungsindex gegenüber der Extinktionskonstante nur sehr wenig von der Wellenlänge abhängig, er kann als nahezu konstant angesehen werden. Unter dieser Voraussetzung kann aus dem gemessenen exponentiellen Verlauf der Extinktionskonstante [Gl. (5)] auch für die Absorptionskonstante auf eine exponentielle Abhängigkeit von der Frequenz geschlossen werden. Diese läßt sich weder mit der berechneten Gauß-Form, noch mit der Lorentz-Form zur Deckung bringen, die Abweichungen liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen.

Ein anderes Beispiel einer Extinktionsbande im festen Körper, für die ebenfalls theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bandenform durchgeführt worden sind, ist die F-Zentrenbande in den Alkalihalogeniden. Hier stimmen die Messungen von MOLLWO<sup>26</sup> und die neueren Ergebnisse von HESKETH und SCHNEIDER<sup>27</sup> weitgehend mit der Theorie von PEKAR<sup>28</sup> überein, die bei hohen Temperaturen eine Gauß-Form, bei tiefen Temperaturen eine temperaturunabhängige, kompliziertere Bandenform liefert. Diese Übereinstimmung darf man aber, abgesehen von der für einen solchen Vergleich nicht ausreichenden Meßgenauigkeit — die F-Bande kann nur über einen kleinen Extinktionskonstantenbereich ausgemessen werden — schon deshalb nicht zu hoch bewerten, weil die Pekarsche Theorie nach der Auffassung des Autors (loc. cit. S. 151, Anm.) nur in begrenztem Umfang auf die Alkalihalogenide anwendbar ist.

Die theoretische Berechnung von Bandenformen ist beim festen Körper, wegen der hohen Dichte und der dadurch bedingten starken Wechselwirkung der Bausteine miteinander, besonders schwierig. Bei Gasen liegen wegen der größeren Abstände der Atome oder Moleküle voneinander etwas übersichtlichere Verhältnisse vor. Hier ist es möglich, die Bandenform verhältnismäßig einfach zu behandeln: Man kann verschiedene Faktoren, die die Gestalt der Bande bestimmen — z.B. natürliche Linienbreite, Doppler- und Stoßverbreiterung — unabhängig voneinander betrachten. Man erhält z.B. im Falle der Strahlungsdämpfung und der Stoßverbreiterung eine Lorentz-Form, im Falle der Doppler-Verbreiterung eine Gauß-Form. In einzelnen Fällen kann man auch Spektralbereiche finden, in denen die experimentell gefundene

<sup>26</sup> MOLLWO, E.: Z. Physik **85**, 56 (1933).

<sup>27</sup> HESKETH, R.V., u. E.E. SCHNEIDER: Phys. Rev. **95**, 837 (1954).

<sup>28</sup> PEKAR, S.I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle. Berlin: Akademie-Verlag 1954.

Bandenform überwiegend durch einen einzigen Mechanismus bestimmt wird. So kann man für die Schwingungs- und Rotationsbanden im Ultraroten in einem bestimmten Druckbereich die natürliche Linienbreite und die Doppler-Breite gegenüber der Druckverbreiterung vernachlässigen. Die theoretisch für diesen Fall berechnete Lorentz-Form der Extinktionsbande konnte an den Rotationsschwingungsbanden des HCl von BECKER<sup>29</sup> und BENEDICT u. Mitarb.<sup>30</sup> experimentell nachgewiesen werden. Im allgemeinen ist es jedoch wegen des mangelnden Auflösungsvermögens der Spektralapparate nicht möglich, die Bandenform direkt zu bestimmen, man kann lediglich aus Messungen der Breite und der Fläche unter der Absorptionskurve indirekt auf ihre Gestalt schließen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung bin ich Herrn Prof. Dr. R. HILSCH und Herrn Privat-Dozenten Dr. W. MARTIENSSEN zu herzlichem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die leihweise Überlassung eines Zeiss-Spektralphotometers.

---

<sup>29</sup> BECKER, H.: Z. Physik **59**, 583 (1930).

<sup>30</sup> BENEDICT, W.S., R. HERMAN, G.E. MOORE u. S. SILVERMAN: Canad. J. Phys. **34**, 850 (1956).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

## Über einen Einfluß adsorbierter Gase auf die Supraleitung dünner Thalliumschichten

Von  
W. RÜHL\*

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. August 1959)

Dünne Tl-Schichten werden durch Aufdampfen auf kristallinem Quarz bei Temperaturen zwischen 3 °K und 90 °K erzeugt und mit hoher relativer Genauigkeit die Übergangskurven zur Supraleitung untersucht. Durch Zuführen definierter Mengen von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wird nachgewiesen, daß mit zunehmender Bedeckung der Schichtoberfläche mit adsorbierten Gasmolekülen die Übergangstemperatur laufend abnimmt. Mit fortschreitender Gasadsorption wird ein Sättigungszustand der Schicht erreicht. Von jetzt an bleibt die Übergangstemperatur praktisch konstant. Durch eine solche bei 3 °K entstehende physikalisch adsorbierte Gasschicht kann die Übergangstemperatur von Tl-Schichten mit einer mittleren Dicke von 200 bis 300 Å um 1 bis  $2 \cdot 10^{-2}$  °K erniedrigt werden. Auch ohne absichtliche Gaszufuhr verschiebt sich der Sprungpunkt der Schichten mit der Zeit nach tieferen Temperaturen und zwar im Mittel um  $5 \cdot 10^{-4}$  °K pro 15 min. Nach den durchgeführten Versuchen ist dies dem Einfluß adsorbierter Restgase (Druck im Präparatraum kleiner als  $10^{-9}$  Torr) zuzuschreiben.

### 1. Einleitung

Die Erforschung der Struktur und besonders der physikalischen Eigenschaften dünner Schichten hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Das Tempo dieser Entwicklung wurde sicher sehr stark durch die erheblichen Fortschritte auf dem Gebiete der Vakuumtechnik gefördert. Erst die Erzeugung besten Vakuums ermöglicht es, saubere reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Dann allerdings können die Untersuchungen an dünnen Schichten, wie H. MAYER<sup>1</sup> gezeigt hat, wesentlich zur Beantwortung von Grundfragen der Physik beitragen.

Manche Probleme lassen sich überhaupt nur durch die Methode der dünnen Schichten bearbeiten. Man denke z.B. an die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch an einer Metalloberfläche adsorbierte Fremdmoleküle. In einer dicken Probe würden sich die Veränderungen der Elektronenzustände an der Oberfläche oder die Beeinflussung der

\* Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

<sup>1</sup> MAYER, H.: Physik dünner Schichten. Stuttgart 1950 u. 1955.

Konzentration der Leitfähigkeitselektronen nur noch minimal auswirken. So fanden DE BOER und KRAAK<sup>2</sup> und in systematischen Arbeiten SUHRMANN<sup>3,4</sup> u. Mitarb. an dünnen Metallschichten eine ausgeprägte Änderung des elektrischen Widerstandes, wenn die anfänglich saubere Oberfläche mit Molekülen einer bestimmten Sorte belegt wurde. Während sich physikalisch adsorbierte Molekülschichten nur wenig oder gar nicht bemerkbar machen, findet SUHRMANN je nach Molekülart eine weitgehend irreversible Erhöhung oder Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit, wenn Chemisorption vorgelegen hat. Nach SUHRMANN handelt es sich hierbei um eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen, die nur deshalb meßbar wird, weil die adsorbierende Metallschicht sehr dünn und damit die Gesamtzahl der Leitungselektronen klein gehalten wird.

Im Verlaufe von Untersuchungen der Supraleitung und Struktur dünner, bei 4,2 °K kondensierter Thalliumschichten konnte festgestellt werden, daß sich bei ungenügender Abschirmung des Präparates im Laufe der Zeit die Übergangstemperatur der Supraleitung verändert, auch wenn die Temperatur der Schicht 3 °K nicht überschreitet. Es lag der Gedanke nahe, daß es sich neben anderen Möglichkeiten hier in Parallele zu den Suhrmannschen Resultaten vor allem um einen Einfluß adsorbierter Restgase handeln könne.

In der vorliegenden Arbeit werden erste Ergebnisse von Experimenten, welche eigens zur Klärung dieser Frage vorgenommen wurden, mitgeteilt. Es soll deshalb zunächst auch nur auf die Resultate eingegangen werden, die mit Adsorptionsschichten von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, also den üblichen Restgasbestandteilen gewonnen wurden.

Die Schichtdicke spielt hierbei sicher eine wichtige Rolle. Nach Versuchen von ZAVARITZKII<sup>5</sup> ändert sich die Übergangstemperatur von Tl-Schichten (Kondensationstemperatur 2 °K) unterhalb etwa 200 Å relativ stark mit der Schichtdicke. Es kann noch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei wenigstens teilweise auch um einen Einfluß der Unterlage handelt. Deshalb wurden in vorliegender Arbeit alle Versuche zunächst an Schichten, die eine Dicke zwischen 200 und 300 Å aufwiesen, durchgeführt.

Für die Wahl gerade dieser Dicke sprach außerdem, daß die Struktur solcher Schichten bereits weitgehend bekannt ist. Nach Elektronenbeugungsaufnahmen von BUCKEL und BÜLOW<sup>6</sup> hat man mit Kristallen

<sup>2</sup> BOER, J. H. DE, u. H. H. KRAAK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1103 (1937).

<sup>3</sup> SUHRMANN, R.: z. B. Z. Elektrochem. **60**, 804 (1956).

<sup>4</sup> SUHRMANN, R., u. H. KEUNE: Z. Elektrochem. **60**, 898 (1956).

<sup>5</sup> ZAVARITZKII, N. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **82**, 229 (1952).

<sup>6</sup> BÜLOW, H., u. W. BUCKEL: Z. Physik **145**, 141 (1956).

von mindestens 50 Å mittlerem Korndurchmesser zu rechnen. Die Lage der Interferenzen entspricht der bei Zimmertemperatur stabilen hexagonalen Modifikation. Eigene röntgenographische Untersuchungen bei 4,2 °K bestätigen dieses Ergebnis für etwa zehnmal dickere Schichten. Die anfänglich durch Korngröße oder inhomogene Spannungszustände hervorgerufene Linienverbreiterung verschwindet bei den Tl-Schichten ebenso, wie bei Sn<sup>7,8</sup> und bei Alkalihalogenidschichten<sup>9</sup> im Verlaufe des erstmaligen Erwärmens bis Zimmertemperatur. Diese Veränderung der Breite der Interferenzen geht bei Metallen parallel mit der anfänglichen Erniedrigung des elektrischen Widerstandes beim Tempern. Man darf bei den im folgenden benutzten Schichten also mit Sicherheit annehmen, daß sie weitgehend aus kleinen Kristallen der hexagonalen Modifikation bestehen. Dünnere Schichten (100 Å und weniger) sind unter denselben Herstellungsbedingungen noch nicht untersucht worden. Doch sprechen Beobachtungen an bei Zimmertemperatur aufgedampften Tl-Schichten<sup>10,11</sup> dafür, daß unter gewissen Bedingungen amorphe Schichten entstehen können.

Für die Reproduzierbarkeit von Untersuchungen an dünnen Schichten ist, wie eingangs schon erwähnt, das Vakuum von entscheidender Bedeutung. Die Kondensation wurde deshalb für alle Versuche erst dann vorgenommen, wenn ein Teil des Kälteeinsatzes mindestens schon 30 min lang eine Temperatur von 20 °K aufwies. Für die späteren Messungen mußte die Probe durch mehrere Blenden möglichst gut abgeschirmt werden. Über Einzelheiten der Vakuumbedingungen und der Versuchsführung soll im folgenden Abschnitt ausführlich berichtet werden.

## 2. Versuchseinrichtung und experimentelle Einzelheiten

**Meßapparatur.** Zur Durchführung der Versuche dient eine Ganzmetallapparatur\*. Sie gestattet Untersuchungen bei Temperaturen zwischen etwa 1,3 und 350 °K. Der Kälteteil, der zum Wechseln der Präparate leicht aus dem Vakuummantel herausgehoben werden kann, gleicht den von HILSCH entwickelten Expansionsverflüssigern nach dem Simon-Prinzip. Ein starkwandiges Cu-Gefäß nimmt das hochkomprimierte Helium auf. Dieses Heliumgas wird durch ein aufgelötetes konzentrisches H<sub>2</sub>-Gefäß im oberen Teil umfaßt. Die Temperatur des darin befindlichen Wasserstoffs kann durch Abpumpen des

\* Eine ausführlichere Beschreibung soll demnächst veröffentlicht werden.

<sup>7</sup> BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

<sup>8</sup> RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

<sup>9</sup> RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956).

<sup>10</sup> RICHTER, H.: Phys. Z. **44**, 406 (1943).

<sup>11</sup> BRISTOW, J. R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **51**, 349 (1939).

Dampfes bis in die Nähe von  $10^\circ\text{K}$  gesenkt werden. Bei einem Ausgangsdruck von rund 130 atm gewinnt man dann durch einmalige Expansion bis zu 80% des Gefäßvolumens an flüssigem Helium. Das sind im vorliegenden Fall rund  $50\text{ cm}^3$ .

Das Heliumgefäß ist zur thermischen Abschirmung von zwei konzentrischen Gefäßen mit ringförmigem Querschnitt umgeben. Der dem Helium nächstliegende Behälter ist mit flüssigem  $\text{H}_2$  gefüllt. Der äußere Behälter enthält flüssigen Stickstoff. Durch Strahlungsschutzbleche aus Cu, die mit diesen Behältern verlötet oder verschraubt sind, wird das Heliumgefäß allseitig vor Temperaturstrahlung geschützt.

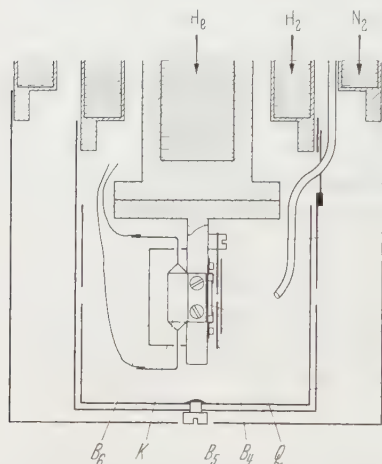


Fig. 1. Schematische Darstellung der Anordnung des Präparates und der verschiedenen Blenden.  $Q$  Quarzplatte mit aufgedampfter Schicht;  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  und  $B_5$  Cu-Blenden;  $B_1$  bewegliche Fe-Blende;  $K$  Kohlewiderstand;  $R$  Gasleitungsrohr;  $Gl$  Glimmerfenster

Der Präparatsträger aus Cu ist am Boden des Heliumgefäßes angeschraubt. Aus Fig. 1 ist rein schematisch die Anordnung des Präparates, der verschiedenen Blenden und des Kohlewiderstandes zu ersehen. Die Platte ( $Q$ ) aus kristallinem Quarz (senkrecht zur  $c$ -Achse geschnitten) dient als Unterlage für die Ti-Schicht. Die Form der Schicht, die Anbringung der Elektroden zur Stromzuführung und Spannungsabnahme und die Halterung der Quarzplatte entsprechen im

wesentlichen den Angaben von BUCKEL und HILSCH<sup>12</sup>. Alle Zuleitungsdrähte, einschließlich der Anschlußleitungen für den Kohlewiderstand und das Thermoelement sind vor Erreichung des Präparathalters in guten Wärmekontakt mit dem Heliumbehälter gebracht.

Die Schichten können bei beliebigen Temperaturen der Quarzunterlage zwischen 1,3 und  $350^\circ\text{K}$  hergestellt werden. Bei tiefen Temperaturen wärmt sich dabei die Unterlage um 2 bis  $3^\circ\text{K}$  auf<sup>13</sup>. Es soll jedoch im folgenden immer unter Kondensationstemperatur die Temperatur der Quarzplatte vor Beginn der Kondensation verstanden werden. Die Verdampfung erfolgt aus einem seitlichen Ansatz an der Kälteapparatur von einem etwa 1 mm breiten elektrisch geheizten Wolframband her. Der Ti-Dampfstrahl passiert nacheinander kleine Öffnungen ( $3 \times 7\text{ mm}$ )

<sup>12</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 422 (1952).

<sup>13</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 423 (1952).

im äußeren  $N_2$ -Strahlenschutzbecher ( $B_1$ ), im  $H_2$ -Strahlenschutzbecher ( $B_2$ ) und dem damit verbundenen von außen drehbaren Blendenbecher ( $B_3$ ) und trifft durch eine I-förmige Aussparung in der Cu-Blende ( $B_5$ ) auf die Quarzplatte (Fig. 1).

Der Schichtwiderstand beträgt bei den meisten Versuchen etwa  $100\ \Omega$ . Durch einen hohen Ballastwiderstand wird der Strom der Schicht (20 bis  $40\ \mu A$ ) während des ganzen Versuches auf mehr als  $1\%$  konstant gehalten. Eine Prüfung, ob die Übergangskurven zur Supraleitung noch von der Größe des Meßstromes abhängen, zeigt, daß bei Erhöhung des Stromes um den Faktor 10 im steilsten Bereich der Sprungkurven erst eine Spannungserhöhung von etwa 2% eintritt. Strom und Spannung können bequem mit empfindlichen Lichtmarkengalvanometern gemessen werden.

**Temperaturmessung.** Die Temperaturmessung erfolgt zwischen  $20^\circ K$  und  $350^\circ K$  mit einem Thermoelement (Manganin-Konstantan;  $0,1\ mm$  Drahtdurchmesser), dessen kalte Lötstelle mittels einer Kupferflasche neben der Quarzplatte am Präparatträger befestigt ist. Im Temperaturbereich unterhalb  $20^\circ K$  wird ein Kohlewiderstand verwendet. Eine hierzu entwickelte hochohmige Meßbrücke gestattet eine sehr genaue Angabe relativer Temperaturänderungen. Der Kohlewiderstand ist dabei im ganzen erfaßten Meßbereich ( $100$  bis  $100\,000\ \Omega$ ) zur Vermeidung von Erwärmung durch den Meßstrom mit höchstens  $1 \cdot 10^{-6}\ W$  belastet. Im hier interessierenden Temperaturgebiet um  $3^\circ K$  beträgt die Belastung stets weniger als  $10^{-7}\ W$ . Als Nullinstrument kann ein Lichtmarkengalvanometer der Firma Siemens und Halske mit hoher Nullpunktskonstanz (Empfindlichkeit  $1\ \mu A$  bei Vollausschlag) verwendet werden.

Auch der Kohlewiderstand ( $K$ ) ist mit seiner Cu-Hülle dicht neben der Quarzplatte am Präparatträger befestigt. Bei einem Teil der Versuche wird er noch durch einen kleinen Behälter ( $B_6$ ) aus Cu abgeschirmt, um sicherzustellen, daß eine eventuelle Gasbeladung der Oberfläche die Widerstandswerte nicht beeinflusst. Der Anschluß des Kohlewiderstandes an die Temperaturskala wird durch gleichzeitige Messung des He-Dampfdruckes erreicht. Zusätzlich wird während der Untersuchungen der Übergangskurven zur Supraleitung der He-Dampfdruck laufend kontrolliert, so daß wenigstens die Richtung der Sprungpunktverschiebungen durch Dampfdruckmessung bestätigt werden kann.

**Vakuumverhältnisse und Herstellung der Ti-Schichten.** Das Vakuum während der Verdampfung spielt bekanntlich eine wesentliche Rolle für die späteren Eigenschaften einer dünnen Schicht. Es soll deshalb an dieser Stelle ganz allgemein etwas eingehender über die Vakuumverhältnisse in Kälteapparaturen der benutzten Art gesprochen werden. Nach Abkühlung der Innenteile auf die Temperatur der flüssigen Luft sinkt

der Druck, an der ungünstigsten Stelle der Apparatur gemessen, auf einige  $10^{-6}$  Torr; er nimmt beim Einfüllen von flüssigem  $H_2$  sofort auf etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr ab. Jetzt wird die Apparatur von der Hg-Diffusionspumpe abgetrennt und sofort fällt der Druck weiter bis unter  $10^{-6}$  Torr. Alle Restgase außer  $H_2$  und He werden nun an den kalten Blechen ausgefroren. Wird die Schicht bei  $4,2^\circ K$  oder tiefer kondensiert, haben auch adsorbierte  $H_2$ -Restgase keinen nennenswerten Dampfdruck mehr. Da zunächst die äußeren Behälter mit flüssigen Gasen gekühlt werden, bleibt die Quarzunterlage bei geschlossener Blende ( $B_3$ ) sehr sauber.

In den warmen Teilen der Apparatur herrscht somit während der Kondensation ein Druck von weniger als  $10^{-6}$  Torr. Im Inneren der Abschirmbecher ist er um mehr als eine Größenordnung niedriger. Sehr günstig für die Sauberkeit der Schicht wirkt sich aus, daß der von der V-förmigen Wolframwanne allseitig abdampfende Tl-Dampf nur durch eine kleine Öffnung ins Innere der Abschirmbecher zur Quarzplatte gelangen kann. So kann auch nur aus dem Raumwinkel, der durch den Abstand Quarzplatte— $H_2$ -Blende ( $B_2$  in Fig. 1, hier etwa 25 mm) und die Öffnung in  $B_2$  bestimmt ist, Restgas mit einem mittleren Druck von  $10^{-6}$  Torr zur entstehenden Schicht gelangen. Die Verhältnisse wären viel ungünstiger, wenn sich die Schicht ganz offen und von allen Seiten zugänglich in einem Vakuum von  $10^{-6}$  Torr befinden würde. Einige Folgerungen aus den gewonnenen Meßergebnissen bezüglich des Vakuums im Inneren der Abschirmbecher, also im Raum um die Tl-Schicht sollen weiter unten erläutert werden (§ 5).

Zunächst sei auf den Kondensationsverlauf noch näher eingegangen. Vor dem Einschmelzen des frisch geschnittenen Tl-Stückes\* wird die möglichst schmale Wolframwanne so lange bei heller Rotglut ausgeheizt, bis das Vakuum in der hierzu verwendeten Glasapparatur etwa  $10^{-6}$  Torr beträgt. Bei etwa demselben Druck wird später das Tl-Stück am Wolframblech angeschmolzen und mehrere Minuten lang in der Nähe von  $400^\circ C$  ausgeheizt. Ein meist noch auf der Schmelze vorhandener grauer Belag, durch Oxyd usw. hervorgerufen, verschwindet bei dieser Behandlung in kurzer Zeit. Auf der Wanne verbleibt ein völlig blankes Flüssigkeitströpfchen. Nach Abkühlung der Wanne wird der Aufdampfschliff in die Meßapparatur eingesetzt und gleich evakuiert. Erst am folgenden Tag wird die Messung vorgenommen.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur für die Unterlage wird bei geschlossener  $H_2$ -Blende ( $B_3$  in Fig. 1) ein merklicher Bruchteil der Tl-Masse verdampft und dann erst durch Öffnen von  $B_3$  dem Dampfstrahl der Weg zur Quarzplatte freigegeben. Da der Dampfdruck von Tl

\* Spektroskopisch reines Tl der Firma Johnson, Matthey u. Co (London) oder reines Tl von der Duisburger Kupferhütte, Duisburg, für dessen Überlassung ich dem Leiter des Halbleiterlabors der PTB, Herrn Dr. FLECHSIG bestens danke.

schon unter  $500^{\circ}\text{C}$  relativ hoch ist, erwärmen sich die dicken Stromzuführungen der Wolframwanne nur sehr wenig. Es werden also auch nur unwesentliche Mengen daran adsorbierter Gase frei gemacht. In der Glasapparatur z.B. bleibt das Vakuum während einiger Minuten bei etwa  $10^{-6}$  Torr. Noch bevor der letzte Rest der Ti-Masse verdampft ist, wird die Blende ( $B_3$ ) durch eine Drehung um  $180^{\circ}$  geschlossen. Jetzt ist die Schicht durch Cu-Mäntel, die eine Temperatur von  $20^{\circ}\text{K}$  aufweisen, vom Außenraum vollständig abgeschirmt. Gasmoleküle könnten nur durch mehrfache Reflexion an diesen kalten Wänden in den Präparatraum gelangen.

Bei vielen Versuchen wird außerdem noch eine Eisenfolie ( $B_4$  in Fig. 1) sofort nach Beendigung der Kondensation magnetisch vor die Cu-Blende ( $B_5$ ) geklappt. Es wird sich später erweisen, daß diese zusätzliche Abschirmung durch eine Blende, deren Temperatur unter  $4^{\circ}\text{K}$  liegt, in vielen Fällen schon nicht mehr wesentlich ist.

**Beladung der Schichtoberfläche mit bestimmten Gasen.** Um die Schichtoberfläche mit Gasmolekülen einer bestimmten Sorte in kleinen Portionen belegen zu können, war es notwendig, eine geschlossene Rohrleitung aus Contrazid von außen her bis in den Präparatraum zu führen. Das Rohr ( $R$  in Fig. 1) ist thermisch nur lose am  $\text{N}_2$ -Behälter angekoppelt. Die  $\text{H}_2$ -Abschirmbecher durchläuft es beim Glimmerfenster ( $Gl$ ) und endet in einem Abstand von etwa 20 mm vor der Schicht. Außen an der Apparatur wird die Rohrleitung durch ein Ventil, das zusätzlich mit einer fest eingestellten Drosselschraube versehen ist, verschlossen und der Raum oberhalb des Ventilsitzes unter Vorvakuum gehalten, solange kein Gas eingelassen wird. Bei jedem Versuch wird vor Abkühlung der inneren Teile der Kälteapparatur die Rohrleitung mit dem entsprechenden Gas gespült. Da nach Erreichung von  $20^{\circ}\text{K}$  in der Apparatur in den weitaus meisten Fällen mehr als 1 Std verstreicht, bis die Schicht erzeugt wird, sind Störungen durch Restgase aus dem Rohr nicht mehr zu befürchten. Eventuell vorhandene nur langsam abpumpbare Dämpfe gelangen auch nicht mehr zum Präparatraum, da das Rohr inzwischen zu kalt geworden ist. Andererseits ist die Temperatur des Rohres immer noch hoch genug, um  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar und  $\text{H}_2$  in genügender Menge passieren zu lassen.

**Einige Angaben zur Messung der Sprungkurven.** Es sei hier ausdrücklich betont, daß die Übergangskurven vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand punktweise jeweils im entsprechenden Gleichgewichtszustand gemessen werden. Zur Konstanzhaltung der gewünschten Temperatur dient ein in die Heliumabpumpleitung geschaltetes Membranventil, dessen Grundprinzip einer Arbeit von SOMMERS<sup>14</sup> ent-

<sup>14</sup> SOMMERS, jr. H. S.: Rev. Sci. Instrum. **25**, 793 (1954).

nommen worden ist. Nach Einstellung des entsprechenden Bezugsdruckes wird solange gewartet, bis sich die Spannung an der Schicht im Mittel nicht mehr verändert und bis das Nullinstrument der Kohlewiderstandsmeßbrücke zur Ruhe gekommen ist. Eine mögliche sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit des Kohlewiderstandes kann bis zu  $1,3^\circ\text{K}$  nicht festgestellt werden. Durch Dampfdruckmessungen wird auch eine zeitliche Veränderung der Leitfähigkeitseigenschaften des Kohlewiderstandes solange die Temperatur nur in engen Grenzen variiert, ausgeschlossen. Dies gilt für die unten beschriebenen Meßergebnisse umso mehr, als dort die Temperatur im Verlaufe einer ganzen Meßreihe jeweils nur um wenige  $10^{-2}^\circ\text{K}$  verändert wird. Wie die im nächsten Abschnitt gezeigten Kurvenscharen bestätigen werden (z. B. Fig. 2 und 3), beträgt die mit dieser Anordnung erreichbare relative Meßunsicherheit je nach Temperaturbereich einige  $10^{-4}^\circ\text{K}$ .

### 3. Die Übergangskurven von TI-Schichten unmittelbar nach der Kondensation ohne äußere Beeinflussung

Wird die Übergangskurve einer bei  $4^\circ\text{K}$  kondensierten TI-Schicht nach langsamem Abkühlen auf die Sprungtemperatur mehrmals hintereinander ohne jede absichtliche Veränderung gemessen, erhält man das in Fig. 2 gezeigte typische Bild. Besonders auffallend ist lediglich, daß die in zeitlichen Abständen von etwa 15 bis 20 min gemessenen Übergangskurven jeweils um einen gewissen Betrag zu tieferen Temperaturen verschoben liegen. Als Mittel aus vielen Messungen kann man pro 15 min eine Verschiebung um etwa  $5 \cdot 10^{-4}^\circ\text{K}$  erwarten. Alle übrigen Erscheinungen, wie Höhe der Sprungtemperatur usw. stehen in Einklang mit früheren Untersuchungen.

Gegenüber den an kompakten TI-Proben gemessenen Übergangstemperaturen von  $2,38^\circ\text{K}$  beträgt die hier beobachtete Sprungtemperatur (Schichtdicke 200 bis  $300\text{ \AA}$ , Kondensationstemperatur 3 bis  $4^\circ\text{K}$ ) etwa  $2,9^\circ\text{K}$ . Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen von ZAVARITZKII<sup>15</sup> an bei  $2^\circ\text{K}$  kondensierten TI-Schichten überein. Bei einer Schichtdicke zwischen etwa 200 und  $1000\text{ \AA}$  findet auch er den Übergang zur Supraleitung im Mittel bei  $2,9^\circ\text{K}$ . BUCKEL und HILSCH<sup>16</sup> geben bei einer Schichtdicke von  $1500\text{ \AA}$  eine Übergangstemperatur von etwas mehr als  $2,6^\circ\text{K}$  an. Auch dieses Ergebnis steht durchaus im Einklang mit obigen Resultaten, wenn man die größere Schichtdicke berücksichtigt. Die Breite der Übergangskurven entspricht ebenfalls der Erwartung.

<sup>15</sup> ZAVARITZKII, N. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **82**, 229 (1952).

<sup>16</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

Das in Fig. 2 gezeigte Verhalten wird nicht allein bei Schichten beobachtet, die bei Heliumtemperaturen hergestellt worden sind. So ist z.B. die Schicht, deren Übergangskurven in Fig. 3 dargestellt sind, bei 11 °K kondensiert worden. Auch hier erkennt man die zunehmende Erniedrigung der Übergangstemperatur mit fortschreitender Versuchsdauer (Kurven *a* bis *c*). Selbst bei Schichten, die bei 90 °K kondensiert werden, kann diese Wanderung der Übergangstemperatur noch deutlich nachgewiesen werden.

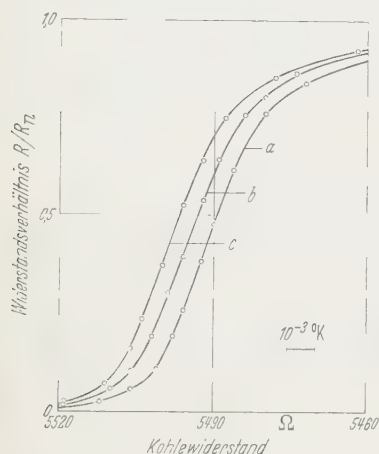


Fig. 2. Zeitliche Veränderung der Übergangstemperatur einer bei 4 °K kondensierten Tl-Schicht\*. Kurve *a* etwa 15 min nach der Kondensation; Kurven *b* und *c* jeweils etwa 15 min später gemessen

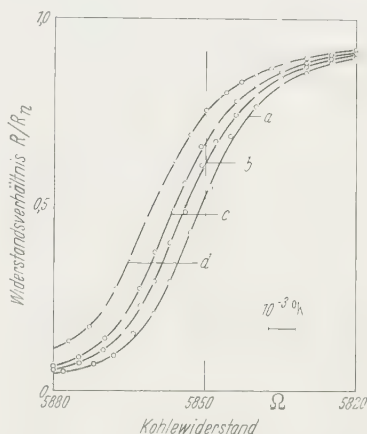


Fig. 3. Zeitliche Veränderung der Übergangstemperatur einer bei 11 °K kondensierten Tl-Schicht. Kurven *a* bis *d* mit je etwa 15 min zeitlichem Abstand gemessen. Vor Messung der Kurve *d* Fe-Blende für die Dauer von 1 min geöffnet

Bei den Messungen der Fig. 2 ist die Tl-Schicht nicht eigens noch durch die Eisenfolie ( $B_4$  in Fig. 1) geschützt worden. Bei dem Versuch, dessen erste Sprungkurven (*a* bis *c*) dagegen in Fig. 3 gezeigt sind, ist die Fe-Blende sofort nach der Kondensation vor die Schicht geklappt worden. Die Sprungpunktverschiebung ist trotzdem beobachtbar, wenn sie auch bei Berücksichtigung der zwischen den Einzelmessungen verstrichenen Zeit nicht ganz so groß ist, wie in Fig. 2. Wird nun die Fe-Blende für die Dauer einer Minute aus der Schichtebene um 90° heraus-

\* Als Ordinate ist hier, wie bei allen folgenden Figuren, das Widerstandsverhältnis  $R/R_n$  = gemessener Widerstand bei der Temperatur  $T$ /Restwiderstand, der nach Beendigung der Supraleitungsmessungen bei 4,2 °K beobachtet wird, gewählt. Auf der Abszisse wird immer der gemessene Kohlewiderstand als Maß für die Temperatur aufgetragen, da eine absolute Temperaturangabe mit entsprechender Genauigkeit nicht möglich ist. Im für die Figuren benutzten Widerstandsbereich darf die Temperatur von links nach rechts als linear ansteigend betrachtet werden.

geschwenkt, und nach ihrer Rückkehr in die frühere Lage der Sprungpunkt erneut gemessen, ergibt sich Kurve *d* der Fig. 3. Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen *a* bis *d* ist wieder nahezu gleich groß (15 bis 20 min). Man sieht, daß nach dem kurzzeitigen Öffnen der Fe-Blende zwar eine etwas größere Verschiebung der Übergangskurve beobachtet wird, doch ist der Unterschied gegenüber den ersten Messungen nur gering.

Das Hauptergebnis dieses Paragraphen sei nochmals kurz wiederholt: Die Übergangstemperatur von Ti-Schichten mit etwa 200 Å Dicke verschiebt sich trotz gleichbleibender Versuchsbedingungen im Laufe der Zeit zu tieferen Temperaturen. Dies ist auch der Fall, wenn die Schichten nicht bei Temperaturen des flüssigen Heliums entstanden sind.

#### 4. Beeinflussung der Übergangstemperatur durch eine auf die Schichtoberfläche gebrachte Gasschicht

Wird durch die im experimentellen Teil besprochene Rohrleitung von außen in den Raum um das Präparat eine geringe Menge eines bestimmten Gases gebracht, so wird ein Teil davon zur Schicht, deren Temperatur etwa 2,9 °K beträgt, gelangen und an der Schichtoberfläche festgefroren. Wie sich eine solche Gasbedeckung der Schichtoberfläche auf die Lage der Übergangstemperatur auswirkt, zeigen die Fig. 4 bis 7.

In Fig. 4 sind die ersten beiden Kurven *a* und *b* unmittelbar nach der Kondensation bei 3 °K gemessen worden. Man erkennt wieder nur eine kleine zeitliche Verschiebung der Übergangstemperatur von der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Art. Kurve *c* wird gefunden, nachdem eine kleine Menge N<sub>2</sub> zum Präparatraum gelangt ist. Etwa die vierfache Stickstoffmenge verschiebt den Übergang nach *d*. Wird die vor Messung *d* eingelassene Stickstoffmenge abermals vervierfacht, gelangt man zu Kurve *e*. Nochmaliger Gaseinlaß mit der gegenüber Messung *e* wieder vervierfachten Menge führt zu Kurve *f*.

Hier ist, wie bei allen anderen Versuchen, die Drosselschraube am Gaseinlaßventil so eingestellt, daß bei voll geöffnetem Ventil die Temperatur der Schicht durch die Kondensationswärme des zugeführten Gases um höchstens  $1 \cdot 10^{-3}$  °K ansteigt. Dies kann bei jedem Versuch sehr einfach kontrolliert werden. Man stellt nach Beendigung der vorhergehenden Messung vor dem Gaseinlaß die Temperatur des Heliumbades so ein, daß sich die Schicht im Zwischenzustand an irgendeinem Punkt der steilen Flanke der Übergangskurve befindet. Die Höhe der angezeigten Spannung ist dann ein sehr empfindliches Maß für die Schichttemperatur.

Die in Fig. 4 dargestellten Ergebnisse sind charakteristisch für alle Versuche, bei denen N<sub>2</sub> auf die Schichtoberfläche gebracht worden ist.

Man stellt fest, der Einfluß einer Oberflächenschicht aus Stickstoff verschiebt die Übergangstemperatur der TI-Schichten nach tieferen Temperaturen.

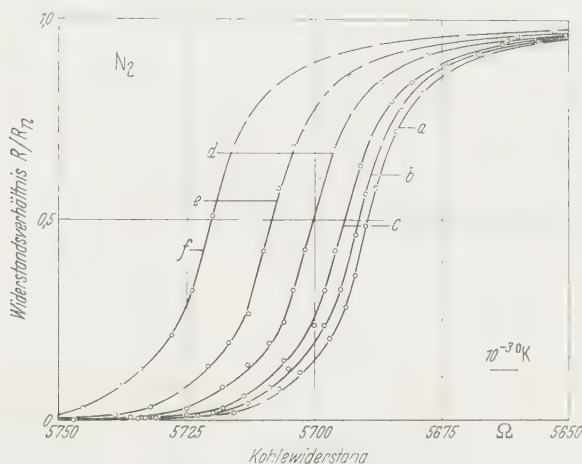


Fig. 4. Beeinflussung der Übergangstemperatur einer TI-Schicht durch adsorbierten Stickstoff. Kurven *a* und *b* nach der Kondensation bei 3 °K ohne vorherige Gaszugabe beobachtet. Vor den Messungen zu den Kurven *c* bis *f* werden jeweils um etwa das Vierfache gesteigerte  $N_2$ -Mengen der Schicht zugeführt

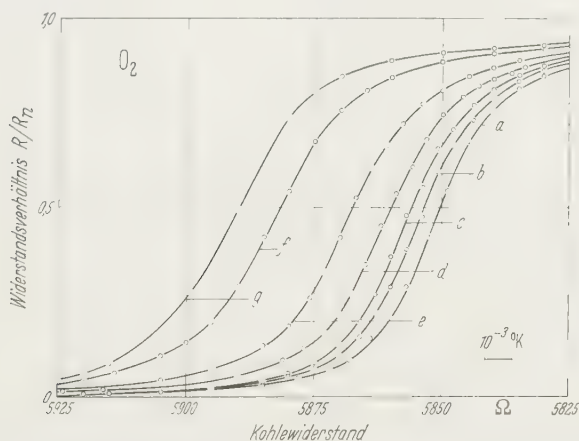


Fig. 5. Beeinflussung der Übergangstemperatur einer bei 11 °K kondensierten TI-Schicht durch adsorbierten Sauerstoff. Kurven *a* bis *d* wie in Fig. 3 entstanden. Vor den Messungen zu den Kurven *e* bis *g* jeweils um etwa das Vierfache gesteigerte  $O_2$ -Mengen der Schicht zugeführt

Ein ähnliches Ergebnis findet man für  $O_2$  und  $H_2$ . Die Fig. 5 zeigt die Veränderung der Supraleiteigenschaften einer TI-Schicht durch sukzessive Beladung mit Sauerstoff. Die Kurven *a* bis *c* sind auch hier wieder unmittelbar nach der Kondensation bei etwa 11 °K entstanden,

Kurve *d*, wie an Hand der Fig. 3 im vorhergehenden Abschnitt besprochen, nach kurzzeitigem Öffnen der Eisenblende. Vor der nächsten

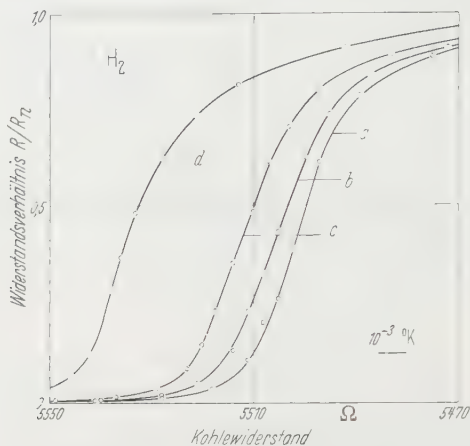


Fig. 6. Beeinflussung der Übergangstemperatur einer bei 4 °K kondensierten TI-Schicht durch adsorbierten Wasserstoff. Zwischen den einzelnen Messungen wird von *b* nach *a* fortschreitend die zugeführte  $H_2$ -Menge jeweils stark erhöht. (Die ersten drei Messungen ohne vorherige  $H_2$ -Zugabe weichen nur wenig voneinander ab und sind deshalb der Übersichtlichkeit halber hier nicht wiedergegeben)

Messung *d* wird eine kleine Menge  $O_2$  bei geöffneter Eisenblende zum Präparatraum geleitet. Die nachfolgenden Gasbeladungen unterscheiden

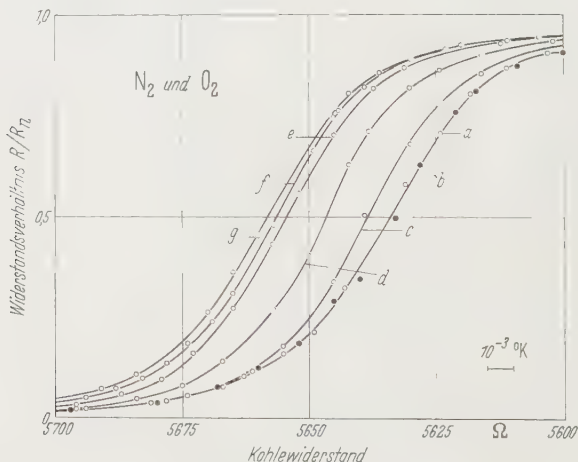


Fig. 7. Veränderung der Übergangstemperatur einer TI-Schicht durch Adsorption von  $N_2$  und  $O_2$  bis zur Sättigung der Oberfläche. Kurven *a* und *b* nach Kondensation bei 4 °K beobachtet. Vor den Messungen zu den Kurven *c* und *d* werden laufend erhöhte Mengen an  $N_2$  und ebenso vor *e*, *f* und *g* an  $O_2$  der Schicht zugeführt

sich mengenmäßig wieder jeweils etwa um den Faktor vier. Sehr auffällig ist auch hier, wie mit zunehmender  $O_2$ -Beladung der Schichtober-

fläche die Übergangskurven zusehends zu tieferen Temperaturen hin verschoben liegen (*e* bis *g*).

Eine ähnliche Wirkung wird nach Fig. 6 auch durch eine Oberflächenschicht aus Wasserstoff erzielt. Einzelheiten der Versuchsführung können der Legende entnommen werden. Auch an Schichten, die z. B. bei 90 °K entstanden sind, erniedrigt sich die Sprungtemperatur nach Bedeckung der Oberfläche mit einem der drei genannten Gase etwa um denselben Betrag ( $1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-2} \text{ °K}$ ) wie bei den Versuchen an bei 4 °K kondensierten Proben. Auf eine Wiedergabe solcher Kurvenscharen sei hier deshalb verzichtet, weil die Übergangskurven in diesen Fällen sehr breit sind\*, was eine zeichnerische Darstellung der demgegenüber nur kleinen Verschiebungen sehr erschwert.

Im folgenden soll noch auf eine Beobachtung hingewiesen werden, die für die spätere Diskussion der Ergebnisse von Wichtigkeit sein wird. Bei genauerem Vergleich der Sprungpunktsverschiebungen unter Berücksichtigung der jeweils zugeführten Gasmengen erkennt man, daß die Verschiebung auf keinen Fall proportional der mittleren Gasbeladung der Schicht fortschreitet. Bereits nach Zuführung kleiner Gasmengen wird die Schicht für die nachfolgenden immer stärkeren Beladungen zusehends unempfindlicher. Es findet also eine zunehmende Sättigung der Schicht statt. Ein ganz typisches Beispiel hierfür soll in Fig. 7 gezeigt werden. Die ersten beiden Messungen *a* (○) und *b* (●), unmittelbar nach der Kondensation vorgenommen, ergeben praktisch denselben Kurvenverlauf. Nach Zugabe von N<sub>2</sub> findet man Kurve *c*. Noch mehr N<sub>2</sub> führt zu Übergangskurve *d*. Etwa die gleiche Menge O<sub>2</sub> verschiebt die Sprungkurve weiter nach *e*. Die beiden folgenden Kurven *f* und *g* sind gegenüber *e* kaum noch verschoben, obwohl vor jeder dieser Messungen im Vergleich zu *e* etwa die sechsfache Menge an O<sub>2</sub> zur Schicht gelangt ist. In diesem Beispiel ist also die Sättigungserscheinung sehr ausgeprägt zu erkennen.

Wird nach Beendigung der Supraleitungsmessungen während der Erwärmung der Schicht von 4 °K zu Zimmertemperatur\*\* der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperaturtemperatur aufgezeichnet, erhält man je nach Vorbehandlung der bei 4 °K kondensierten Tl-Schicht eine der typischen Kurven von Fig. 8. Zum leichteren Vergleich ist auch hier als Ordinate das Verhältnis  $R/R_n$  = gemessener Widerstand bei der Temperatur *T* dividiert durch Restwiderstand, der nach Beendigung der Supraleitungsmessungen bei 4,2 °K beobachtet wird, gewählt.

\* Die Sprungkurven sind ganz allgemein dann sehr breit, wenn die Kondensationstemperatur ungefähr gleich der Debye-Temperatur gewählt wird.

\*\* Der mittlere Behälter wird solange bei 20 °K gehalten.

Der Verlauf *a* ist in Übereinstimmung mit BUCKEL und HILSCH<sup>17</sup> charakteristisch für Proben, von deren Oberfläche Gasmoleküle so gut wie möglich ferngehalten worden sind. Kurve *b* findet man, wenn die Schichtoberfläche bei Heliumtemperaturen mit Stickstoff oder mäßigen Mengen Sauerstoffs bedeckt worden ist. Hat eine Sauerstoffbeladung bereits zu Sättigung geführt, wie im Beispiel der Fig. 7, beobachtet man

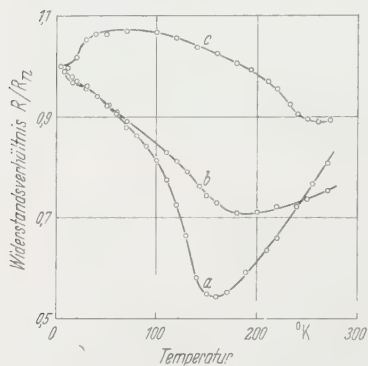


Fig. 8. Widerstandsverhalten von Tl-Schichten nach unterschiedlicher Bedeckung der Oberfläche mit Gasmolekülen. Kondensationstemperatur 4 °K. Kurve *a* nach Adsorption von Restgasen; Kurve *b* nach Adsorption von Stickstoff oder geringen Sauerstoffmengen; Kurve *c* nach Sättigung der Oberfläche an Sauerstoff

einer gewissen Sättigung der Oberfläche an Gasmolekülen bleibt die erreichte Übergangstemperatur auch nach weiterer starker Gaszufuhr praktisch konstant.

## 5. Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei unvollständiger oder oberflächlicher Sichtung der Versuchsergebnisse könnte daran gedacht werden, daß die in Abschnitt 3 beschriebene anfängliche Verschiebung des Überganges Normalleitung-Supraleitung zu tieferen Temperaturen allein einem Ausheilen der bei der abschreckenden Kondensation entstehenden hohen Fehlordnung (etwa Gitterlücken, Zwischengitteratome, Versetzungen oder Korn-grenzenbereiche) zuzuschreiben wäre. Man könnte sich vorstellen, daß die in der Schicht enthaltenen höchstenergetischen Störungen vielleicht bereits durch die auch bei Heliumtemperaturen noch vorhandene sehr kleine Wärmebewegung des Gitters verändert werden könnten, so daß ein energetisch etwas tieferer Zustand erreicht würde.

<sup>17</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 113 (1954).

Verlauf *c*. Sind der Schichtoberfläche jedoch im wesentlichen nur H<sub>2</sub>-Moleküle zugeführt worden, kann man mit einem Tempverlauf rechnen, der zwischen den beiden Möglichkeiten 8a oder 8b liegt. Die Veränderung des Schichtwiderstandes während der Temperung bietet also nachträglich noch eine gewisse Kontrolle über die Vorbehandlung der Schicht.

Als wesentlichstes Ergebnis der oben berichteten Versuche muß gewertet werden: Eine Bedeckung der Oberfläche von Tl-Schichten mit O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>-, oder H<sub>2</sub>-Molekülen bei 3 °K bedingt eine Verschiebung der Übergangstemperatur zur Supraleitung um 1 bis  $2 \cdot 10^{-2}$  °K nach tieferen Temperaturen hin. Nach

Gegen eine solche Erklärung sprechen eindeutig die Versuche an Schichten, deren Entstehungstemperatur oberhalb etwa  $10^{\circ}\text{K}$  gewählt wurde. Die Fehlordnung einer bei z.B.  $90^{\circ}\text{K}$  kondensierten und sehr langsam abgekühlten Schicht wird sicher nicht mehr durch die bei  $3^{\circ}\text{K}$  sehr kleine thermische Energie verändert. Auch die Ausbildung einer Sättigungserscheinung bei zunehmender Gasbedeckung trotz immer größer werdender der Schicht zugeführter Gasmengen, deren beträchtliche Kondensationswärme über die Schicht an die Unterlage abgeführt werden muß, wäre nach den obigen Vorstellungen nicht möglich.

Viel natürlicher scheint es, die Ergebnisse der Abschnitte 3 und 4 in ursächlichen Zusammenhang zu bringen. Im letzten Abschnitt ist eindeutig nachgewiesen worden, daß eine Bedeckung der Schichtoberfläche mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2$  zu einer Erniedrigung der Übergangstemperatur führt. Die bei diesen Versuchen benutzten Gase sind noch in kleiner Menge im Vakuumraum um den Präparatsträger vorhanden. Beim Abkühlen des Wasserstoffgefäßes auf  $20^{\circ}\text{K}$  ist zwar der größte Teil des Sauerstoffs und Stickstoffs an den Cu-Wänden des Gefäßes und der Strahlenschutzbecher ausgefroren worden, Ein gewisser Dampfdruck ist jedoch auch dann noch vorhanden. Die Temperatur des Präparates und des Heliumbehälters liegt während der Messungen noch unterhalb  $3^{\circ}\text{K}$ . Restgase, die hier festgefroren sind, haben also noch kleineren Dampfdruck. So wird über viele Stunden hin zunächst ein stetiger Strom von Gasmolekülen von den Strahlenschutzblechen zum Heliumbehälter und damit auch zur Tl-Schicht gelangen. Die Oberfläche wird ohne unser Zutun zusehends mit Gas beladen. Ein sichtbares Zeichen dafür ist die Verschiebung der Übergangstemperatur. So ist es auch verständlich, daß sich bei zusätzlicher Abschirmung der Tl-Schicht durch eine Eisenfolie die anfangs immer vorhandene Sprungpunktverschiebung pro Zeiteinheit verringert.

Nimmt man an, daß eine Beeinflussung der Schichteigenschaften solange stattfindet, bis die Probe mit einer Gasschicht bestimmter mittlerer Dicke (z.B.  $100 \text{ \AA}$ ) belegt ist und berücksichtigt man nicht, daß die später hinzukommenden Teilschichten der Gasbedeckung wesentlich weniger wirksam sind\*, so kann man das im Präparatraum vorhandene Vakuum wenigstens roh abschätzen. Man gelangt unter diesen ungünstigen Annahmen noch zu einem Druck von etwa  $10^{-9}$  Torr. Diese Größenordnung kann schon vermutet werden, wenn man Vakuummessungen in den warmen Teilen der Apparatur

---

\* d. h. man nimmt an, daß die Übergangstemperatur bis zur Sättigung gleichmäßig um  $5 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{K}$  pro 15 min (Abschnitt 3) verschoben wird, die Sättigung so also in etwa 5 Std erreicht ist.

während der Abkühlungsperiode der inneren Behälter vornimmt (Abschnitt 2).

Die Bedeckung der TI-Oberfläche stellt zunächst einen Adsorptionsvorgang dar, der mit zunehmender Schichtdicke des Gases in normale Kondensation des Gases übergeht. Für die obigen Ergebnisse ist wegen der Ausbildung eines Sättigungszustandes nur der Einfluß der Adsorptionsschicht maßgebend. Um ein gewisses Verständnis der Vorgänge in der Schicht zu ermöglichen, muß zwischen physikalischer Adsorption<sup>18,19</sup> (reine van der Waals-Bindung der Gasmoleküle an alle benachbarten TI-Atome, im wesentlichen durch die Londonschen Dispersionskräfte) und Chemisorption (eine Art chemischer Bindung durch Elektronenaustausch mit einem oder wenigen TI-Atomen, also homöopolare oder heteropolare Bindung) unterschieden werden.

Da die Adsorption hier bei etwa 3 °K stattfand, ist an sich schon wahrscheinlich, daß die Bindung durch van der Waals-Kräfte erfolgt<sup>20</sup>. Die zum Übergang in Chemisorption erforderliche Aktivierungsenergie<sup>21</sup> ist bei diesen Trägertemperaturen nicht mehr verfügbar. Nach SUHRMANN<sup>22</sup> ist es außerdem sehr wahrscheinlich, daß auch bei TI die Chemisorption von O<sub>2</sub> den Elektronenhaushalt der Schicht wesentlich anders beeinflußt, als die Chemisorption von H<sub>2</sub>. Die Ergebnisse des Abschnitts 4 weisen jedoch keine merklichen Unterschiede im Einfluß von H<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Adsorptionsschichten auf\*. Man darf hieraus schon schließen, daß die Gasschichten bei den obigen Experimenten durch physikalische Adsorption an die Metallschicht gebunden sind. Über eine experimentelle Bestätigung soll nach Abschluß weiterer Versuche mit O<sub>2</sub> und Ar berichtet werden. Es wird dann auch möglich sein, den zunächst noch merkwürdigen Widerstandsanstieg von an O<sub>2</sub> gesättigten Schichten (Fig. 8, Kurve c) bei Erhöhung der Temperatur bis etwa 20 °K zu erklären. Zunächst ist nur wichtig, daß die Übergangstemperatur dünner TI-Schichten durch physikalisch adsorbierte Gasmoleküle (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) erniedrigt wird.

\* Aus diesem Grund kann mit Sicherheit auch eine rein magnetische Wirkung der Gasschicht ausgeschlossen werden, da O<sub>2</sub> stark paramagnetisch ist, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> dagegen diamagnetisches Verhalten zeigen.

An einer TI-Schicht, die mit etwa 2 Atom-% Pb homogen verunreinigt ist und einen Sprungpunkt von über 3 °K aufweist, wird die Verschiebung der Übergangstemperatur ebenfalls beobachtet.

<sup>18</sup> BRUNAUER, S.: The Adsorption of Gases and Vapors. London 1945.

<sup>19</sup> BOER, J. H. DE: Adv. Colloid Sci. **3**, 1 (1950).

<sup>20</sup> Siehe z. B. HUNSMANN, W.: Handbuch der Katalyse, Bd. 4, S. 405. Wien 1943.

<sup>21</sup> LENNARD-JONES, J. E.: Trans. Faraday Soc. **28**, 341 (1932).

<sup>22</sup> SUHRMANN, R.: Z. Elektrochem. **60**, 804 (1956).

Die Art der Einwirkung solcher Gasmoleküle kann sehr verschiedener Natur sein. Nach F. LONDON<sup>23</sup> spielt hier die Dispersionswechselwirkung die Hauptrolle. Optische Beobachtungen<sup>24</sup> weisen auf induzierte Polarisation der adsorbierten Moleküle hin. Wesentlich deutlicher zeigen dies Messungen des Kontaktpotentials von MIGNOLET<sup>25</sup>, wonach bei 77 °K adsorbierte Xe-Schichten auf Ni eine Erhöhung des Kontaktpotentials auf 0,85 V bewirken. MIGNOLET schließt daraus auf eine starke Polarisation der Xe-Atome. Sie soll durch die elektrische Doppelschicht an der Ni-Oberfläche induziert werden. Die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte des Edelgasatoms erfolgt danach so, daß der Schwerpunkt der negativen Ladungen näher zum Metall hin verlagert ist, während die positive Seite nach außen weist. Auch durch N<sub>2</sub> und Ar wird ein positives Kontaktpotential hervorgerufen. Eine Übertragung dieser Befunde auf die vorliegenden Versuchsergebnisse würde zunächst für eine elektronische Beeinflussung sprechen. Man könnte etwa an eine Veränderung der Elektronenkonzentration denken. Daß solche Möglichkeiten hier tatsächlich bestehen, wird auch durch Erfahrungen, die im Verlauf obiger Messungen gewonnen werden konnten, sehr wahrscheinlich gemacht. Es zeigt sich, daß die Übergangstemperatur der Tl-Schichten wieder *erhöht* werden kann, wenn die adsorbierte Gasschicht mit Ionen bestimmter Ladung belegt wird. Auch Elektronenbeschuß kann bei geeigneter Wahl des Adsorbats zu einer Sprungpunkterhöhung führen. Außerdem weisen die Ergebnisse von MATTHIAS<sup>26</sup> und DAUNT<sup>27</sup> eindeutig auf einen Zusammenhang zwischen Elektronenkonzentration und Lage des Sprungpunkts hin.

Eine weitere Beeinflußbarkeit der Tl-Schicht durch adsorbierte Moleküle wäre auf strukturellem Wege denkbar. Es wird immer wieder darauf hingewiesen<sup>28, 29</sup>, daß an der Oberfläche von Kristallen die äußeren Netzebenen von den darunterliegenden nicht den normalen Abstand haben können. Diese Erscheinung müßte sich bei kleinen Kristalliten (Durchmesser unter etwa 100 Å) auf den ganzen Kristall auswirken. Phänomenologisch spricht man von einer Oberflächenspannung. Über die Größe dieser Oberflächenspannung, ja selbst, ob sie positiv oder negativ ist, ist noch keine Einigung erzielt. Unter Bedingungen, die auch für Aufdampfschichten plausibel zu sein scheinen,

<sup>23</sup> LONDON, F.: Z. Physik **63**, 245 (1930).

<sup>24</sup> EISENBERG, R.P., u. W.A. PLISKIN: Adv. Catalysis **10**, 41 (1958).

<sup>25</sup> MIGNOLET, J.C.P.: Disc. Faraday Soc. **8**, 105 (1950).

<sup>26</sup> Siehe z.B. MATTHIAS, B.T.: Progr. Low Temp. Phys. **2**, 138 (1957).

<sup>27</sup> DAUNT, J.G.: Progr. Low Temp. Phys. **1**, 202 (1955).

<sup>28</sup> LENNARD-JONES, J.E., u. B.M. DENT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **121**, 247 (1928).

<sup>29</sup> FRICKE, R.: Handbuch der Katalyse, Bd. 4, S. 72. Wien 1943.

berechnet SHUTTLEWORTH<sup>30</sup> eine negative Oberflächenspannung für Alkalihalogenide. Dies würde eine Gitteraufweitung bedeuten. Für Kristalle, die nicht aus Ionen aufgebaut sind, kommt LENNARD-JONES<sup>31</sup> zu einem ähnlichen Schluß. STRANSKI und MOLIÈRE<sup>32</sup> berechnen auch für die Oberfläche von Ionenkristallen einen erhöhten Netzebenenabstand. Neuere sorgfältige Messungen an LiF von HALLIDAY, RYMER und WRIGHT<sup>33</sup> bestätigen für dieses Alkalihalogenid die negative Oberflächenspannung in der von SHUTTLEWORTH angegebenen Größenordnung. Eine kritische Gegenüberstellung der bis jetzt zu diesem Thema vorhandenen Messungen und Überlegungen von RYMER<sup>34</sup> führt ebenfalls zu dem Schluß, daß im Mittel eine Gitteraufweitung bei kleinen Kristalliten wahrscheinlicher ist. Die abweichenden Ergebnisse von BOSWELL<sup>35</sup> werden auf den beschränkten Gültigkeitsbereich der Beugungstheorie an Kristallgittern zurückgeführt<sup>36</sup>. Für Kristallite unter etwa 50 Å Durchmesser sollte danach besser die Debyesche Theorie über Röntgeninterferenzen an Gasmolekülen herangezogen werden. Starke Gitterstörungen jedoch, z.B. eine hohe Konzentration an Gitterlücken, können nach RYMER bei gleichmäßiger Verteilung zu einer Gitterkontraktion auch bei größeren Kristallen führen.

Falls obige Überlegungen und die Beobachtung an LiF auf die bei tiefen Temperaturen kondensierten dünnen Metallschichten übertragen werden dürfen, ist einmal mit einer negativen Oberflächenspannung zu rechnen, andererseits aber eine je nach Art und Konzentration der Gitterfehlstellen sogar im Vorzeichen verschiedene Gitterkonstantenänderung zu erwarten. Es liegt jetzt der Gedanke nahe, die bei solchen Schichten abnormal hohe Übergangstemperatur der Supraleitung durch die wahrscheinlich gemachte negative Oberflächenspannung und die dadurch veränderten Atomabstände zu erklären. Die Richtung der Sprungpunktsverschiebung würde zwar mit den Zugexperimenten an Supraleitern in Übereinstimmung stehen, doch wäre dieser Schluß beim jetzigen Stand der Erkenntnisse über diesen Problemkreis noch nicht gerechtfertigt. Die kleine Verschiebung der Übergangstemperatur durch physikalisch adsorbierte Gasschichten könnte jedoch durchaus mit kleinen Veränderungen der Atomabstände an der Oberfläche in Zusammenhang stehen. Es kann auch hierdurch eine Beeinflussung der Elektronenzustände der Schicht bewirkt werden.

<sup>30</sup> SHUTTLEWORTH, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 444 (1950).

<sup>31</sup> LENNARD-JONES, J.E.: Z. Kristallogr. A **75**, 215 (1930).

<sup>32</sup> STRANSKI, I.N., u. K. MOLIÈRE: Z. Physik **124**, 421 (1948).

<sup>33</sup> HALLIDAY, J. S., T.B. RYMER u. K.H.R. WRIGHT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **225**, 548 (1954).

<sup>34</sup> RYMER, T.B.: Suppl. Nuovo Cim. X, **7**, Nr. 1, 194 (1957).

<sup>35</sup> BOSWELL, F.W.C.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 465 (1951).

<sup>36</sup> GERMER, L.H., u. A.H. WHITE: Phys. Rev. **60**, 447 (1941).

Es sollte in diesem letzten Abschnitt nur versucht werden, die obigen experimentellen Beobachtungen in Verbindung mit bereits bekannten Erscheinungen am festen Körper und besonders mit den bisherigen Ergebnissen an Supraleitern zu bringen. Gerade bei physikalischer Adsorption sind die Verhältnisse sehr unübersichtlich. Es soll deshalb in einer späteren Arbeit über den Einfluß chemisorbierter Gas-moleküle berichtet werden. Neben vielen anderen Fragen ist zu klären, ob die hier mitgeteilte Beeinflussung der Supraleiteigenschaften durch adsorbierte Gasatome nur bei dünnen Thalliumschichten beobachtet werden kann, oder ob dies ganz allgemein bei allen Supraleitern, sofern die Schichtdicke klein ist, zu erwarten ist.

Meinen Mitarbeitern, Herrn Oberinspektor H. LESCHE und Herrn G. GROSSKOPF, möchte ich auch an dieser Stelle für ihre unermüdliche Hilfe beim Aufbau der Versuchsanordnung und bei der Durchführung der Messungen danken.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

## Die mechanische Relaxation in Eis-NH<sub>4</sub>F-Mischkristallen

Von

E. WALZ und S. MAGUN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. August 1959)

Ein Verfahren zur Züchtung von Eis-NH<sub>4</sub>F-Mischeinkristallen wird beschrieben. Die mechanische Relaxation dieser Kristalle bei Konzentrationen von  $1,4 \cdot 10^{-4}$  und  $5,4 \cdot 10^{-6}$  Gewichtsteilen NH<sub>4</sub>F im Temperaturbereich von 0° C bis –120° C und im Frequenzgebiet von 0,5 bis 6 kHz für zwei Verformungsarten wird gemessen. Der schon beim reinen Eis beobachtete und gedeutete einfache Relaxationsprozeß tritt hier mit zwei verschiedenen Aktivierungsenergien ( $13,4$  und  $2,3 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ ) auf.

### Einleitung

In einigen früheren Untersuchungen wurde eine enge Beziehung zwischen der dielektrischen und mechanischen Relaxation des Eises festgestellt<sup>1,2</sup>. Neuerdings wurde die dielektrische Relaxation an Eiseinkristallen, die HF oder NH<sub>4</sub>F enthielten, untersucht; dabei stellten sich erhebliche Abweichungen vom Verhalten des reinen Eises heraus<sup>3–6</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von NH<sub>4</sub>F-Zugaben zum Eis auf die mechanische Relaxation untersucht.

Für die mechanische Relaxation des reinen Eises hat BASS<sup>7</sup> eine Rechnung angestellt, die die Höhe des Dämpfungsmaximums und ihre Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung erklärt: In einem unverformten Eiskristall aus  $N$  Molekülen sind nach PAULING  $(3/2)^N$  energetisch gleichwertige Anordnungen der  $H$ -Atome möglich. Bei einer Verformung des Kristalls wird diese energetische Gleichberechtigung aufgehoben. Die Einstellung des energetisch tiefsten Zustandes braucht eine gewisse Relaxationszeit. Die Höhe des Dämpfungsmaximums ist durch die Zahl der Protonen bestimmt, die sich bei einer gegebenen Verformung des Kristalls zur Einstellung des neuen Gleichgewichts umlagern müssen. Sie ist also von der Art der Verformung

<sup>1</sup> KNESER, H. O., S. MAGUN u. G. ZIEGLER: Naturwiss. **42**, 437 (1955).

<sup>2</sup> SCHILLER, P.: Z. Physik **153**, 1 (1958).

<sup>3</sup> STEINEMANN, A., u. H. GRÄNICHNER: Helv. phys. Acta **30**, 553 (1957).

<sup>4</sup> BRILL, R., H. ENDER u. A. FEUERSANGER: Z. Elektrochem. **61**, 1071 (1957).

<sup>5</sup> ZAROMB, S., u. R. BRILL: J. Chem. Phys. **24**, 895 (1956).

<sup>6</sup> ZAROMB, S.: J. Chem. Phys. **25**, 350 (1956).

<sup>7</sup> BASS, R.: Z. Physik **153**, 16 (1958).

abhängig, dagegen unabhängig von der Temperatur. Die Einstellung der Gleichgewichtskonfiguration der Protonen geschieht durch Drehung der H<sub>2</sub>O-Moleküle im Gitter. Diese erfordert Überwindung einer großen Potentialschwelle. Das geschieht nur an Fehlstellen der *H*-Anordnung und ist mit einer Wanderung dieser Fehlstellen verbunden.

Die Relaxationszeit hängt demnach von der Zahl der Fehlstellen und der Rotationswahrscheinlichkeit der Moleküle an einer Fehlstelle ab. Die Zahl der Fehlstellen läßt sich aus ihrer Entstehungs- und Annihilationswahrscheinlichkeit berechnen. Die Rotation der Moleküle läßt sich in erster Näherung durch ein einfaches Platzwechselmodell beschreiben. Nimmt man weiter an, daß die Bildung und Annihilation der Fehlstellen und ihre Wanderung durch Molekülrotation statistisch unabhängig sind, so gehen die Wahrscheinlichkeiten dieser Einzelprozesse multiplikativ in die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Ablauf eines Umordnungsprozesses im Gitter ein. Man erhält folgende Abschätzung für die Relaxationszeit im reinen Eis (2):

Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Fehlstellenpaares sei

$$w_1 = A \cdot N \cdot v_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} \quad (1)$$

und die Wahrscheinlichkeit für die Annihilation eines Paares

$$w_3 = C \cdot \frac{N_p^2}{N} \cdot v_3 \cdot e^{-\frac{Q_3}{RT}}.$$

Im Gleichgewicht ist  $w_1 = w_3$ ; also

$$\frac{N_p}{N} = G \cdot e^{-\frac{Q_1 - Q_3}{2RT}}.$$

Fehlstellenpaare vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit für die Rotation einer Fehlstelle, die die *H*-Konfiguration im richtigen Sinne beeinflusst, sei

$$w_4 = D \cdot N_p \cdot v_4 \cdot e^{-\frac{Q_4}{RT}}.$$

Damit ist die Relaxationszeit

$$\tau = \frac{E}{w_4} = F \cdot e^{-\frac{Q_1 - Q_3 + 2Q_4}{2RT}}. \quad (2)$$

Dabei bedeuten die  $v_i$  Frequenzfaktoren, die  $Q_i$  die Aktivierungsenergien der jeweiligen Prozesse,  $N$  die Gesamtzahl der H<sub>2</sub>O-Moleküle,  $N_p$  die Zahl der Fehlstellenpaare. Die Größen  $A \dots G$  sind Normierungsfaktoren.

SCHILLER<sup>2</sup> hat ausgedehnte Messungen der mechanischen Relaxation am reinen Eis vorgenommen, die die Basssche Theorie<sup>7</sup> im wesentlichen richtig wiedergibt. Seine Messungen ergaben aber eine kleine Abweichung vom einfachen Relaxationsprozeß, zu deren Erklärung er ein

erweitertes Platzwechselmodell einführt. Dabei wird die Abhängigkeit zwischen Fehlstellenbildung und -wanderung berücksichtigt, und die mit der Rotation der Moleküle verbundene Wanderung der Fehlstellen nicht als einfacher Platzwechselvorgang, sondern als Diffusionsproblem (Wärmeleitungsgleichung) behandelt.

### Züchtung der Mischkristalle \*

Zur Bestimmung der Relaxationszeit wurde die Dämpfung der Eigenschwingung zusammengesetzter zylindrischer Resonatoren<sup>2</sup> benützt. Die Mischkristalle mußten also so groß sein, daß sich Resonatoren mit Eigenfrequenzen von etwa  $10^2 \dots 10^4$  Hz daraus herstellen ließen. Das bedeutet, daß die Kristalle in Bereichen von mindestens  $5 \times 5 \times 10$  cm einwandfreie Struktur und homogene Konzentration der Fremdmoleküle haben müssen.

Um die Konzentration der Fremdmoleküle im Kristall konstant zu halten, muß man eine konstante Konzentration in der Schmelze aufrechterhalten, also aus einem möglichst großen Lösungsvolumen züchten. Da sich die Beimengungen vor der Wachstumsfront des Kristalls anreichern, muß man die Schmelze umwälzen, und zwar so, daß die Kristallfront gleichmäßig bestrichen wird. Nach etlichen Vorversuchen ergab sich die in Fig. 1 skizzierte Zuchtapparatur. Die gesamte Apparatur wurde aus Polyäthylengefäßen und PVC-Schlauch aufgebaut. Der Rührer und das Leitfähigkeitsmeßgefäß bestanden aus Jenaer Glas. Bei den geringen verwendeten Konzentrationen konnte auch nach monatelangem Betrieb keine Korrosion des Glases durch  $\text{NH}_4\text{F}$  festgestellt werden.

Während der Züchtung wurde in der Apparatur die Leitfähigkeit der Schmelze gemessen und vermittels Zugabe von destilliertem Wasser geregelt. Bei jeder zur Messung verwendeten Probe wurde die Konzentration am Schluß der Messung aus der Leitfähigkeit des Schmelzwassers bestimmt.

Die maximal erreichte Konzentration betrug etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  Moleküle Ammoniumfluorid auf 1 Molekül Wasser. Bei größeren Konzentrationen wurden die Kristalle polykristallin, dendritisch und brüchig und eigneten sich nicht mehr zur Herstellung mechanischer Resonatoren. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten von DECROLY und JACCARD<sup>8</sup>, die an HF-Eis-Mischkristallen ebenfalls keine höheren Konzentrationen erreichten. Die Konzentrationsschwankungen in einem kubikdezimetergroßen Block betrugen etwa 5 %.

\* Das Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{F}$  ist bekannt<sup>5,9</sup>.

<sup>8</sup> DECROLY, J. C., u. C. JACCARD: *Helv. phys. Acta* **30**, 468 (1957).

<sup>9</sup> JATLOW, V. S., u. E. M. POLIAKOWA: *J. Gen. Chem. USSR*. **15**, 724 (1945).

Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe der Interferenzfigur der optisch einachsigen Kristalle im polarisierten Licht untersucht. Es gelang, optisch einwandfreie zylindrische Kristalle von etwa 10 cm Höhe und Durchmesser herzustellen.

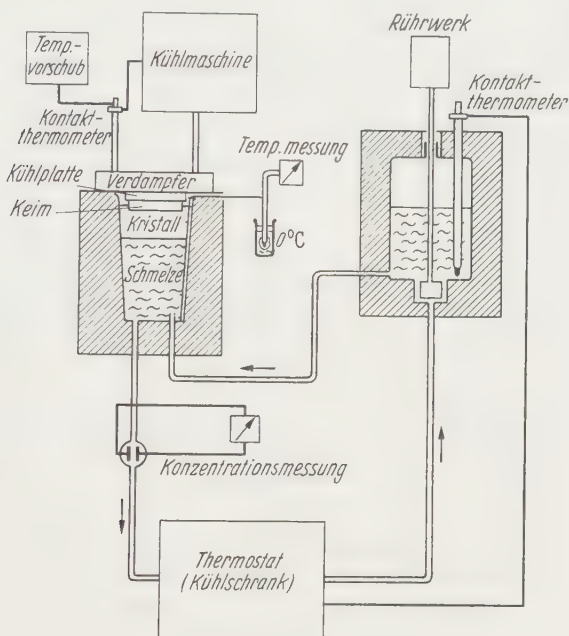


Fig. 1. Züchtungsapparat für Mischkristalle

### Meßapparatur

Zur Messung der mechanischen Relaxation wurde die von SCHILLER<sup>2</sup> verwendete Apparatur benutzt. Man bedient sich der Eigenschwingung zusammengesetzter Resonatoren, die auf elektrostatischem Wege angeregt wurden und deren Amplitude ebenso gemessen wurde. Die Resonatoren bestanden aus zylindrischen Eisstäben, an deren beiden Enden Zn-Elektroden angefroren worden waren.

### Meßergebnisse

Die ausgeführten Messungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das logarithmische Dekrement der Eigenschwingung der Eisstäbe wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz gemessen. Um die Frequenzabhängigkeit zu erhalten, mußten Resonatoren mit verschiedenen Eigenfrequenzen hergestellt werden. Die Relaxationszeit erhält man aus der Frequenz ( $f_{\max}$ ) des Maximums des logarithmischen Dekrements ( $\tau = 1/2 \pi f_{\max}$ ).

Tabelle 1. Zusammenstellung von Meßwerten

Stab Nr.	Konzentration $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$	Orientierung und Schwingungstyp	Frequenz $10^3/T$ (kHz) bei $\delta_{\max}$		$10^3 \delta_{\max}$	$10^4 \tau$ (sec) bei $\delta_{\max}$	Bemerkungen
1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	senkrecht zur $c$ -Achse Längsschwingung Torsionsschwingung	4,78 1,78	3,80 4,1	24 29	0,33 0,89	
2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	parallel zur $c$ -Achse Längsschwingung Torsionsschwingung	2,50 0,475	— 5,30	— 28,5	— 3,35	$10^3 \delta < 4$
3	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	0,554	5,18	28	2,88	
4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	0,815	4,82	27	1,95	
5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	1,28	4,50	26,5	1,24	
6	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	1,37	4,46	25	1,16	
7	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	2,03	4,09	26	0,785	
		$\parallel c$ , Längsschwingung	5,90	—	—	—	$10^3 \delta < 5$
8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	3,33	3,87	27	0,478	
9	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	4,60	3,82	26	0,346	
10	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\parallel c$ , Torsion	6,15	3,76	27	0,259	
11	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$\parallel c$ , Torsion	0,314	4,30	29,5	5,07	
12	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$\parallel c$ , Torsion	0,810	4,11	30	1,97	
13	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$\parallel c$ , Torsion	1,80	3,94	27,5	0,885	
		$\parallel c$ , Längsschwingung	5,20	—	—	—	$10^3 \delta < 5$
14	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$\parallel c$ , Torsion	3,60	3,84	29,5	0,498	

Es erwies sich als notwendig, die Dämpfung in einem Temperaturintervall von  $0^\circ\text{C}$  bis  $-100 \dots -150^\circ\text{C}$  zu messen. Die Messungen

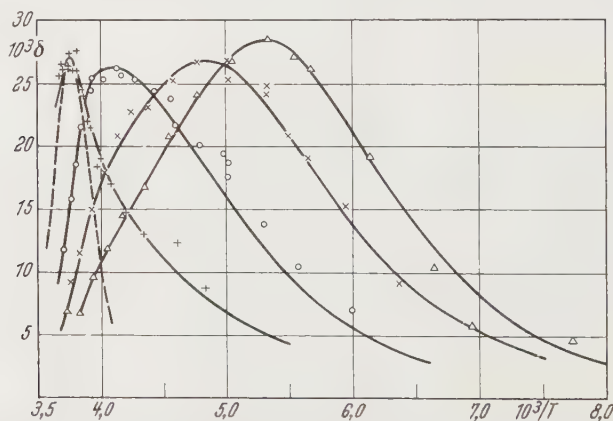


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrements  $\delta$ .  $\text{NH}_4\text{F}$ -Gehalt  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Torsionsschwingung um die  $c$ -Achse. Zeichenerklärung (in der Fig.):  $\triangle$  Stab Nr. 2, 0,475 kHz.  $\times$  Stab Nr. 4, 0,815 kHz.  $\circ$  Stab Nr. 7, 2,03 kHz.  $+$  Stab Nr. 10, 6,15 kHz. --- reines Eis. (Nach Messungen von SCHILLER)

mußten daher in einem mit flüssiger Luft gekühlten Thermostaten durchgeführt werden. In der extrem trockenen Atmosphäre der verdampfenden flüssigen Luft sublimierten die Stäbe trotz Lacküberzug

ab, so daß sich die Eigenfrequenz der Stäbe durch die Abnahme des Radius stark änderte. Daher war es nicht möglich, die mit dem Auftreten der Dämpfung verbundene Änderung des Moduls und damit der Stabfrequenz (um etwa 1 %) zu messen.

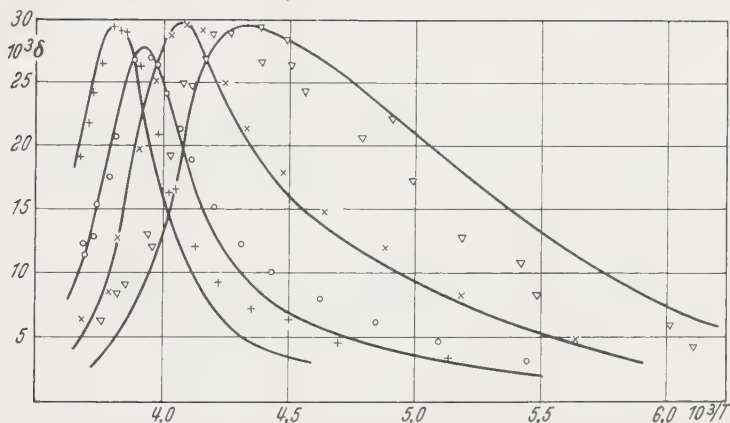


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrements  $\delta$ . NH<sub>4</sub>F-Gehalt  $5,4 \cdot 10^{-4}$ . Torsionsschwingung um die  $c$ -Achse. Zeichenerklärung (in der Fig.):  $\nabla$  Stab Nr. 11, 0,314 kHz.  $\times$  Stab Nr. 12, 0,810 kHz.  $\circ$  Stab Nr. 12, 1,80 kHz.  $+$  Stab Nr. 14, 3,60 kHz

Fig. 2 zeigt die Meßwerte für die Stäbe Nr. 2, 4, 7 und 10 (vgl. Tabelle 1) und die nach (3) und (4) berechneten Kurven. Auch eine von SCHILLER an reinem Eis gemessene Kurve ist eingetragen. Es ist sofort zu erkennen, daß

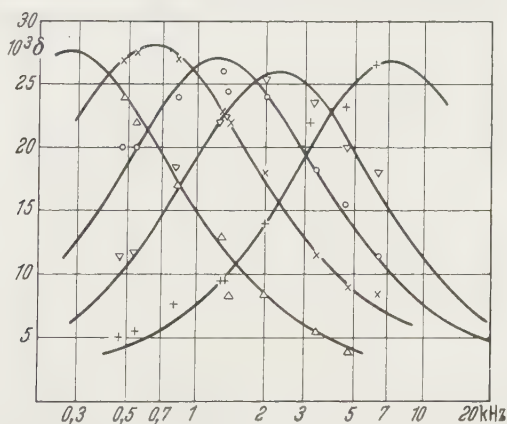


Fig. 4. Frequenzabhängigkeit des logarithmischen Dekrements  $\delta$ . NH<sub>4</sub>F-Gehalt  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Torsionsschwingung um die  $c$ -Achse. Stäbe Nr. 2...10. Zeichenerklärung:  $+$   $-5^{\circ}\text{C}$ .  $\nabla$   $-25^{\circ}\text{C}$ .  $\circ$   $-50^{\circ}\text{C}$ .  $\times$   $-75^{\circ}\text{C}$ .  $\triangle$   $-100^{\circ}\text{C}$

die an Mischkristallen erhaltenen Kurven bei Änderung der Frequenz ihre Gestalt wesentlich ändern, während dies beim reinen Eis nicht der Fall ist.

Fig. 3 zeigt die Meßwerte an den Stäben Nr. 11 bis 14. Diese hatten eine geringere Konzentration an NH<sub>4</sub>F als die Stäbe Nr. 1 bis 10.

Um entscheiden zu können, ob ein einfacher Relaxationsprozeß vorliegt, wurden die Meßwerte für die Stäbe Nr. 2 bis 10 über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen (Fig. 4). Die für einen einfachen Relaxationsprozeß mittels der Beziehung

$$\delta = 2\delta_{\max} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

berechneten Kurven passen sich den Meßwerten befriedigend an. Die Höhe der Maxima ist wie beim reinen Eis innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur und besitzt, wie Tabelle 2 zeigt, dieselbe Orientierungsabhängigkeit.

Tabelle 2.  $\delta_{\max} \times 10^3$  in Abhängigkeit vom Schwingungstyp und Staborientierung bei den Stäben Nr. 1–10. Werte für reines Eis in Klammern

	Orientierung			
	parallel c		senkrecht c	
Torsion . . . . .	27	(30)	29	(33)
Längsschwingung	5	(4)	24	(27)
Genauigkeit: $\pm 5\%$				

### Deutung

Die Messungen bestätigen zunächst die Basssche Theorie, nach der die Höhe der Maxima von der Reinheit des Eises unabhängig ist, da der Relaxationsprozeß in einer Umordnung des  $H_2O$ -Grundgitters besteht.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit (Fig. 5) dagegen ändert sich mit der Konzentration der Fremdionen sehr stark, da die Zahl der vorhandenen Fehlstellen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur durch die Zusätze von Fremdmolekülen geändert wird. Zu den im reinen Eis vorhandenen thermisch aktivierten Fehlstellenpaaren kommen an den Fremdmolekülen gebildete Fehlstellenpaare hinzu. Wir nehmen an, daß die Gitterstörung in der Umgebung eines Fremdmoleküls die Rotation der  $H_2O$ -Moleküle und damit die Bildung von Fehlstellen erleichtert.

Beschreibt man die Rotation der Moleküle durch das einfache Platzwechselmodell, so läßt sich der Einfluß der Fremdmoleküle abschätzen: Wir machen die einfachste mögliche, von den Meßergebnissen nahegelegte Annahme, daß die Bildungswahrscheinlichkeit der Fehlstellenpaare an den Fremdmolekülen stark erhöht ist, d. h. daß eine andere Aktivierungsenergie für diesen Prozeß gilt. Für die an den Fremdmolekülen gebildeten Fehlstellen haben wir also in Analogie zu (1) die Entstehungswahrscheinlichkeit:

$$w_2 = B \cdot N_F \cdot v_2 \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT}}$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Entstehung von Fehlstellenpaaren ist  $w = w_1 + w_2$ . Damit erhält man für  $N_p/N$  den Ausdruck

$$\frac{N_p}{N} = \left[ G \cdot e^{-\frac{Q_1 - Q_3}{RT}} + H \cdot \frac{N_F}{N} \cdot e^{-\frac{Q_2 - Q_3}{RT}} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Somit wird jetzt  $w_4$ :

$$w_4 = J \left[ K \cdot e^{-\frac{Q_1 - Q_3 + 2Q_4}{RT}} + L \frac{N_F}{N} \cdot e^{-\frac{Q_2 - Q_3 + 2Q_4}{RT}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

und die Relaxationszeit

$$\tau = \left[ K \cdot e^{-\frac{Q_1 - Q_3 + 2Q_4}{RT}} + L \frac{N_F}{N} e^{-\frac{Q_2 - Q_3 + 2Q_4}{RT}} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Das erste Glied in der Klammer ist identisch mit Gl. (2) und gibt den Einfluß der rein thermisch aktivierten Fehlstellen wieder. Wir nennen es  $\tau_T^{-2}$ , das zweite nennen wir  $\tau_c^{-2}$ ; ihm können wir die an Fremdmolekülen („chemisch“) entstehenden Fehlstellen zuordnen. Letzteres enthält den Faktor  $N_F/N$ .  $\tau_c$  ändert sich also mit  $1/\sqrt{\text{Konzentration}}$ . Die Wurzel rührt daher, daß es sich bei der Fehlstellenbildung und -annihilation um bimolekulare Prozesse handelt (Frenkel-Defekte).

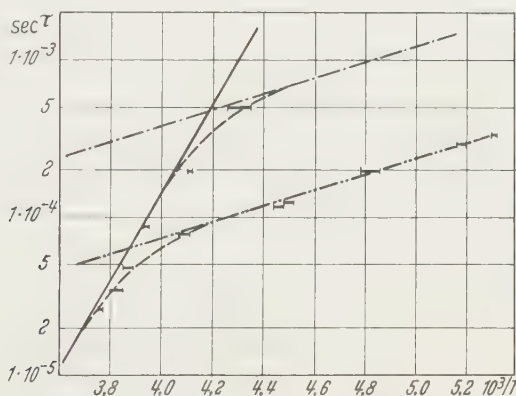


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$ . Zeichenerklärung: —  $\tau$  in reinem Eis ( $= \tau_T$ ). — · —  $\tau_c$  für einen NH<sub>4</sub>F-Gehalt von  $5,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $\tau_c = 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(\frac{1}{2} 2,3 \cdot 10^3 / RT)$ . — — —  $\tau_c^2$  für einen NH<sub>4</sub>F-Gehalt von  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\tau_c = 7,4 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(\frac{1}{2} 2,3 \cdot 10^3 / RT)$ .

Berechnet man mittels (3) und (4) unter geeigneter Wahl der Konstanten  $L$  und  $(Q_2 - Q_3 + 2Q_4)$  — die Konstante  $K$  und der Exponent des ersten Terms ist aus den Messungen am reinen Eis bekannt — die Dämpfung für den gesamten Temperaturbereich, so ergeben sich die in Fig. 2 und 3 eingetragenen Kurven, die vom „einfachen Relaxationsverlauf“ weit abweichen, aber mit den Messungen mindestens qualitativ übereinstimmen. Trägt man  $\tau$  aus Gl. (4), wie üblich, logarithmisch über

$1/T$  auf (Fig. 5), so ergibt sich ein Verlauf, der sich bei hohen Temperaturen der Geraden für reines Eis nähert; bei tiefen einer viel weniger steilen Geraden. Hier herrscht offenbar ein Prozeß mit geringerer Aktivierungsenergie (2,3 kcal/Mol), nämlich der an den Fremdmolekülen ausgelöste Platzwechselprozeß vor. Auch die Messungen bei kleineren Konzentrationen sind, wie Fig. 5 zeigt, damit vereinbar.

Die von BRILL, ENDER und FEUERSANGER verwendeten (nicht einkristallinen) Proben hatten zum größten Teil eine sehr viel höhere Konzentration an NH<sub>4</sub>F als die hier verwendeten. Das Übergangsgebiet  $\tau_c \leftrightarrow \tau_T$  ist daher zu Temperaturen über 0 °C verschoben und damit nicht mehr erfaßbar. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit stimmt mit unseren Vorstellungen über den Ablauf des Prozesses überein.

Weitere Untersuchungen zur Prüfung der oben entwickelten Vorstellungen, vor allem im Übergangsgebiet, sind im Gange.

Wir danken Herrn Professor O. KNESER für sein stetes förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit und Herrn Dr. R. BASS, Department of Physics, Rice Institute, Houston/Texas, für seine Hilfe bei der mathematischen Formulierung der Resultate.

Von der Firma Wieland-Werke A.G., Ulm, durften wir uns sachlicher Hilfe erfreuen, wesentliche Teile der Apparatur wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

## Ergänzungen zur Sommerfeld'schen Theorie der Röntgen-Bremsstrahlung

Von

H. KULENKAMPFF, M. SCHEER und E. ZEITLER

(Eingegangen am 17. August 1959)

Die Endformel der Sommerfeldschen Theorie der Bremsstrahlung vom Jahre 1931 ergibt für die Emissionsrichtungen  $\vartheta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  einen Polarisationsgrad  $P > 0$ , während aus Symmetriegründen hierfür  $P = 0$  sein muß; die Formel gibt also auch die Winkelverteilung der Intensität nicht richtig wieder. Dies läßt sich durch eine andere Aufteilung einzelner Glieder auf die  $y$ - bzw.  $z$ -Komponente ( $x$ -Richtung = Einfallrichtung der Elektronen) korrigieren. — Einige neue, hier vorliegende experimentelle Befunde zeigen, daß der Winkel  $\vartheta = 90^\circ$  im allgemeinen Falle zu ersetzen ist durch einen Winkel  $\vartheta^*$ , der durch  $\cos \vartheta^* = \beta_0$  ( $= v_0/c$ ;  $v_0$  = Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen) definiert ist. Es wird gezeigt, wie sich die Sommerfeldsche Formel zwanglos entsprechend ergänzen läßt. Einige weitere Betrachtungen führen dann zu einer Darstellung, von der erwartet werden kann, daß sie auch noch für mittlere Werte  $\beta_0$  eine gute Näherung darstellt. — Der Winkel  $\vartheta^*$  behält seine besondere Bedeutung bis zu den höchsten, extrem relativistischen Energien; hierzu wird kurz die Formel von SOMMERFELD und SCHIFF diskutiert.

### I. Problemstellung

In seiner wellenmechanischen, nichtrelativistischen Theorie der Bremsstrahlung leitet SOMMERFELD<sup>1</sup> unter Berücksichtigung der Retardierung die folgende Formel für die Intensitätsverteilung ab

$$\left. \begin{aligned} I(k, \vartheta) dk d\omega &= b \cdot \left\{ A_x^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^4} + A_y^2 \frac{\cos^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^4} + A_z^2 \right\} dk d\omega \\ A_x^2 &= \frac{\beta_0^2 - \beta^2}{\beta_0 \beta} \log \frac{\beta_0 + \beta}{\beta_0 - \beta} + 2 \\ A_y^2 \equiv A_z^2 &= \frac{\beta_0^2 + \beta^2}{2\beta_0 \beta} \log \frac{\beta_0 + \beta}{\beta_0 - \beta} - 1. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Abhängigkeit von der Quantenenergie  $k$  wird durch die Ausdrücke  $A_x^2$ ,  $A_y^2$ ,  $A_z^2$  gegeben, welche Anfangs- und Endimpuls  $\beta_0$  bzw.  $\beta$  des Elektrons enthalten.  $\vartheta$  ist der Beobachtungswinkel gegen die Richtung der einfallenden Elektronen =  $x$ -Richtung; die Beobachtung ist in der  $xy$ -Ebene angenommen. In der Größe  $b$  sind allgemeine Konstanten zusammengefaßt sowie einige richtungsunabhängige Größen, die hier zunächst außer Betracht bleiben können; wir kommen darauf weiter unten zurück.

<sup>1</sup> SOMMERFELD, A.: Ann. Phys. **11**, 257 (1931).

SOMMERFELD gelangt zu dem angegebenen Endergebnis durch einige Näherungen, die zwar im Rahmen seiner Voraussetzung  $\beta_0 \ll 1$  erlaubt sind, die aber dazu führen, daß Gl. (1) für die Richtungen 0 und  $180^\circ$  einen von 0 verschiedenen Wert für den Polarisationsgrad  $P$  der Strahlung ergibt, während aus Symmetriegründen für diese Richtungen natürlich  $P=0$  sein muß. Die Formel kann also auch die Winkelverteilung der Strahlung nicht richtig wiedergeben.

In der Rechnung von SOMMERFELD tritt zunächst ein Zwischenergebnis auf (l. c. S. 314), welches sich mit den obigen Bezeichnungen in folgender Weise schreiben läßt

$$I(k, \vartheta) dk d\omega = \frac{b}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \left\{ A_x^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (1 + 2\beta_0 \cos \vartheta) + \right. \\ \left. + A_y^2 \cos^2 \vartheta (1 + 2\beta_0 \cos \vartheta) + A_z^2 \cdot (1 - 2\beta_0 \cos \vartheta) \right\} dk d\omega. \quad (2)$$

Anschließend benutzt SOMMERFELD sodann zwei Näherungen:

- a) im Ausdruck für die  $x$ - und  $y$ -Komponente:  $1 + 2\beta_0 \cos \vartheta \approx (1 - \beta_0 \cos \vartheta)^{-2}$
  - b) im Ausdruck für die  $z$ -Komponente:  $(1 - 2\beta_0 \cos \vartheta)/(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2 \approx 1$ .
- Es ist diese zweite Näherung, welche zu dem falschen Ergebnis für den Polarisationsgrad führt.

## II. Umformung und Ergänzung der Formel von Sommerfeld

Da aus Symmetriegründen  $A_y^2 \equiv A_z^2$  ist, ist die Zuordnung der Winkelfunktionen zu der  $y$ - bzw.  $z$ -Komponente zunächst willkürlich. Offenbar muß von dem Ausdruck für die  $z$ -Komponente in Gl. (2) der Anteil  $A_z^2 \cdot 2\beta_0 \cos \vartheta$  zur  $y$ -Komponente hinzugerechnet werden. Wenn man dann weiter in dem Ausdruck für die  $y$ -Komponente  $\cos^2 \vartheta = 1 - \sin^2 \vartheta$  setzt, heben sich hier zwei Glieder mit  $2\beta_0 \cos \vartheta$  heraus, und es ergibt sich zunächst an Stelle von (2) die geänderte Form

$$I(k, \vartheta) dk d\omega = \frac{b}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \left\{ A_x^2 \sin^2 \vartheta \cdot (1 + 2\beta_0 \cos \vartheta) + \right. \\ \left. + A_y^2 [1 - \sin^2 \vartheta (1 + 2\beta_0 \cos \vartheta)] + A_z^2 \right\} dk d\omega. \quad (3)$$

Nunmehr braucht man nur noch die *eine* Näherung a) zu verwenden und erhält dann statt der Gl. (1) die neue Formel

$$I(k, \vartheta) dk d\omega = \frac{b}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \left\{ A_x^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} + \right. \\ \left. + A_y^2 \left( 1 - \frac{\sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \right) + A_z^2 \right\} \cdot dk d\omega. \quad (4)$$

Hier ist die Aufteilung auf die Komponenten so erfolgt, daß für die Richtungen 0 und  $180^\circ$  der Polarisationsgrad 0 herauskommt.

Die hier skizzierte Umformung wurde schon in einer früheren Betrachtung zur Sommerfeldschen Formel verwendet<sup>2</sup>. Damals wurde aber die Verteilung relativ zum  $90^\circ$ -Spektrum angegeben und eine Aufteilung auf die einzelnen Komponenten nicht explizit vorgenommen. Infolgedessen wurde nicht bemerkt, daß in der Formulierung (4) die  $y$ -Komponente zwei Nullstellen hat ( $\cos \vartheta_1 = 0$  und  $\cos \vartheta_2 = \frac{2\beta_0}{1+\beta_0^2}$ ) und daß sie dazwischen negative Werte annimmt. Dies ist offensichtlich fehlerhaft; wir haben uns deshalb veranlaßt gesehen, nach einer weiteren Verbesserung der Formel zu suchen. Dabei sind wir von der folgenden Überlegung ausgegangen:

Im Fall sehr kleiner Elektronenenergien  $\beta_0 \rightarrow 0$  ist offenbar die Richtung  $\vartheta = 90^\circ$  in verschiedener Hinsicht ausgezeichnet. Für diese Richtung ist die Ausstrahlung der  $y$ -Komponente  $= 0$ , es ist also

1. für  $\vartheta = 90^\circ$  das Spektrum einfach prop.  $A_x^2 + A_z^2$ ,

$A_x^2$  fällt von der Grenzenergie  $k_0$  zu kleineren Quantenenergien  $k$  hin ab, während  $A_y^2$  und  $A_z^2$  nach kleineren  $k$  hin ansteigen; daraus folgt weiter, daß

2. die Richtung  $90^\circ$  die Richtung maximaler Härte und

3. zugleich die Richtung maximaler Polarisierung ist.

Schließlich ist die Gesamtintensität symmetrisch zur Richtung  $90^\circ$  verteilt; wir können dies so formulieren, daß

4. die Richtung  $90^\circ$  der Halbierungswinkel für die Gesamtintensität ist.

Bei Berücksichtigung der Retardierung ändern sich natürlich diese Verhältnisse; bei SOMMERFELD behält aber auch in diesem Fall die  $90^\circ$ -Richtung eine gewisse Vorzugsstellung: das Spektrum für diese Richtung bleibt sowohl hinsichtlich seiner Intensität wie auch hinsichtlich seines Verlaufes das gleiche wie im Grenzfall  $\beta_0 \rightarrow 0$ .

Experimentelle Untersuchungen, die hier von H. MAUSBECK, D. RÖSS und H. ZEH in einem Spannungsbereich von 30 bis 180 kV ausgeführt worden sind und über die demnächst ausführlich berichtet werden soll, haben nun zu der Feststellung geführt, daß innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen das Maximum der Härte bei einem Winkel  $\vartheta^*$  liegt, der durch die einfache Beziehung

$$\cos \vartheta^* = \beta_0 \quad (5)$$

gegeben ist. Die Messungen zeigen weiter, daß dieser gleiche Winkel  $\vartheta^*$  Halbierungswinkel für die Gesamtintensität ist, abgesehen von geringen Abweichungen bei kleinen Quantenenergien. Diese machen sich besonders bei schweren Elementen bemerkbar und wir schließen daraus, daß

<sup>2</sup> SCHEER, M., u. E. ZEITLER: Z. Physik **140**, 642 (1955).

es sich bei diesen Abweichungen um einen Einfluß der Abschirmung handelt. Da diese in der Sommerfeldschen Theorie nicht berücksichtigt wird, kann diese Einzelheit auch hier übergangen werden. Ferner zeigen die Messungen bei niedrigen Elektronenenergien, die besonders sorgfältig ausgeführt worden sind, daß das unter dem Winkel  $\vartheta^*$  gemessene Spektrum gut mit dem nach der Sommerfeldschen Formel für die Richtung  $90^\circ$  berechneten übereinstimmt, während das in der Richtung  $90^\circ$  gemessene Spektrum merklich davon abweicht. Offenbar tritt also im allgemeinen Fall der durch (5) definierte Winkel  $\vartheta^*$  an die Stelle des Winkels  $90^\circ$ .

Man überzeugt sich leicht durch eine einfache Rechnung, daß Gl. (4) die Forderung erfüllt, daß die Richtung maximaler Härte durch  $\cos \vartheta^* = \beta_0$  gegeben ist. Ebenso erfüllt dieser Ansatz die Beziehung

$$\int_0^{\vartheta^*} I(k, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \int_{\vartheta^*}^{\pi} I(k, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta,$$

Gl. (4) befriedigt also auch die weitere Forderung, daß  $\vartheta^*$  der Halbierungswinkel für die Gesamtintensität sein soll. Beide Forderungen ( $\vartheta^* =$  Winkel maximaler Härte und Halbierungswinkel) werden dagegen durch die Gln. (1) oder (2) nicht erfüllt\*.

Eine Verbesserung der Gl. (4) ist also so vorzunehmen, daß diese beiden Beziehungen nicht verändert werden, daß aber zusätzlich die obigen Bedingungen 1 und 3 für den Winkel  $\vartheta^*$  erfüllt werden. Dies läßt sich erreichen, wenn man in (4) bei den beiden Gliedern mit  $\sin^2 \vartheta$  jeweils einen Faktor  $(1 - \beta_0^2)$  hinzufügt. Damit ergibt sich die verbesserte Formel

$$I(k, \vartheta) dk d\omega = \frac{b}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \left\{ A_x^2 \frac{(1 - \beta_0^2) \sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} + \right. \\ \left. + A_y^2 \left( 1 - \frac{(1 - \beta_0^2) \sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \right) + A_z^2 \right\} dk d\omega \quad (6a)$$

oder mit einfacher Umformung der Winkelfunktion bei der  $y$ -Komponente

$$I(k, \vartheta) dk d\omega = \frac{b}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} \left\{ A_x^2 \frac{(1 - \beta_0^2) \sin^2 \vartheta}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} + \right. \\ \left. + A_y^2 \frac{(\cos \vartheta - \beta_0)^2}{(1 - \beta_0 \cos \vartheta)^2} + A_z^2 \right\} dk d\omega. \quad (6b)$$

Die Hinzufügung des Faktors  $(1 - \beta_0^2)$  ist im Rahmen der Sommerfeldschen Rechnung sicher statthaft, weil er im allgemeinen Glieder mit  $\beta_0^2$  vernachlässigt.

\* SOMMERFELD gibt am Schluß seiner Arbeit<sup>1</sup> zwar an, daß aus seinem Endergebnis für die Richtung maximaler Härte  $\cos \vartheta = \beta_0$  folge; dies ist aber nur bei Einführung einer weiteren groben Näherung der Fall. Unsere Formel (4) befriedigt die beiden obigen Forderungen exakt.

Die Voreilung des Intensitätsmaximums ist schon 1909 von SOMMERFELD<sup>3</sup> aus den klassischen Ansätzen der Elektrodynamik abgeleitet worden. Hierbei trat bereits der für die Voreilung typische Nenner auf, wenn auch wegen besonderer Annahmen über den Bremsvorgang mit anderer Potenz. Die Bremsung ist dabei geradlinig vorausgesetzt, die berechnete Ausstrahlung entspricht also der eines bewegten und in der Bewegungsrichtung schwingenden Dipols. Für einen senkrecht zur Bewegungsrichtung schwingenden Dipol ergibt eine entsprechende Rechnung unter Benutzung der Liénard-Wiechertschen Potentiale statt eines  $\cos^2 \vartheta$  auch hier eine Winkelabhängigkeit proportional  $(\cos \vartheta - \beta_0)^2$ , also die gleiche Form wie oben in (6b).

### III. Erweiterung für mittlere Elektronen-Energien

Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Sommerfeldsche Formel mit der hier betrachteten Korrektur auch für etwas größere Werte von  $\beta$  anzuwenden ist. In den Ausdrücken  $A_x^2, A_y^2, A_z^2$  von Gl. (4) hat man dann bei Berechnung der Impulse  $p$  die richtigen Werte unter Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit als bessere Näherung einzusetzen.

In diesem Zusammenhang muß nun auch noch der in Gl. (4) vorge setzte Faktor  $b$  näher betrachtet werden. Wir benutzen dabei die im Buch von HEITLER<sup>4</sup> verwendeten Größen: Der Faktor lautet dann

$$b = \frac{1}{\pi} \bar{\Phi} \frac{\mu^2}{p_0^2} \cdot \frac{\mu^2}{E_0^2} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot f(\xi); \quad \bar{\Phi} = \frac{r_0^2}{137} \cdot Z^2. \quad (7)$$

Die Funktion  $f(\xi)$  stellt die Verbesserung gegenüber der in anderen Theorien der Bremsstrahlung angewandten Bornschen Näherung dar. Hierfür hat ELWERT<sup>5</sup> später gegenüber der ursprünglichen Sommerfeldschen Formulierung einen anderen Ausdruck abgeleitet; die Funktion lautet hiernach

$$f(\xi) = \frac{\xi}{\xi_0} \frac{1 - e^{-2\pi\xi_0}}{1 - e^{-2\pi\xi}}; \quad (8)$$

$$\xi_0 = \frac{Z}{137\beta_0}; \quad \xi = \frac{Z}{137\beta}. \quad (8a)$$

In der Sommerfeldschen Näherung wird im Ausdruck (7)  $\frac{\mu^2}{E_0 \cdot p_0} = \frac{\mu^2}{E_0^2 \cdot \beta_0} \approx \frac{1}{\beta_0}$  gesetzt. Wenn man die Formel auf etwas höhere Energien anwendet, muß man auch hier den richtigen Wert für den Impuls  $p_0$  benutzen. Entsprechendes gilt für die Größen  $\xi_0, \xi$ , die bisher immer als

<sup>3</sup> SOMMERFELD, A.: Phys. Z. **10**, 969 (1909).

<sup>4</sup> HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation, 3. Aufl. (§25). Oxford 1954.

<sup>5</sup> ELWERT, G.: Ann. Physik **34**, 178 (1939).

Funktion von  $\beta$  geschrieben werden. Dem Sinne nach bedeuten sie bei SOMMERFELD das Verhältnis von Elektronenwellenlänge:Radius der K-Schale  $= \frac{h}{mv} \cdot \frac{Z}{a_0}$  ( $a_0$  = Wasserstoffradius), und man sieht daraus, daß auch hier bei etwas höheren Energien geschrieben werden muß<sup>6</sup>

$$\xi_0 = \frac{Z}{137} \cdot \frac{\mu}{p_0}; \quad \xi = \frac{Z}{137} \cdot \frac{\mu}{p}. \quad (8b)$$

Für den Faktor  $b$  ist also an Stelle von (7) zu setzen

$$b = \frac{1}{\pi} \bar{\Phi} \frac{\mu^2}{p_0^2} \cdot \frac{\mu^2}{E_0^2} \cdot \frac{1 - e^{-2\pi\xi_0}}{1 - e^{-2\pi\xi}} \quad (9)$$

mit den Werten  $\xi_0$ ,  $\xi$  nach (8b).

Es darf erwartet werden, daß mit diesen Ergänzungen die Formel von SOMMERFELD auch noch bei mittleren Werten von  $\beta_0$  (bis etwa  $\beta_0 = 0,4$ ) zur angenäherten Darstellung experimenteller Befunde gut brauchbar ist, soweit nicht die hier außer Betracht gelassene Abschirmung am langwelligeren Ende und besonders bei hohen Ordnungszahlen  $Z$  eine merkliche Rolle spielt. Der Unterschied zwischen den Formulierungen (8a) bzw. (8b) ist allerdings in dem angegebenen Bereich der Elektronenenergien nur gering, so daß aus der Form der beobachteten Spektren nicht festgestellt werden kann, welcher der beiden Ausdrücke besser ist. Bei noch höheren Elektronenenergien sind die bisher vorliegenden Messungen noch nicht so sicher; außerdem sind dort andere allgemeine Voraussetzungen der theoretischen Ableitung nicht mehr erfüllt.

#### IV. Bemerkungen zum Fall extrem relativistischer Energien

Der Winkel  $\vartheta^*$  hat offenbar eine sehr allgemeine Bedeutung bis zu höchsten Elektronenenergien hin. Die Beziehung (5) läßt sich auch in der Form

$$\sin \vartheta^* = \frac{\mu}{E_0}, \quad \text{bzw. für } E_0 \gg \mu: \quad \vartheta^* = \frac{\mu}{E_0}$$

( $E_0$  = Gesamtenergie) schreiben; sie gibt dann die bekannte Beziehung für den mittleren Öffnungswinkel der Bremsstrahlung bei hohen Elektronenenergien an.

Für diesen extrem relativistischen Bereich ist eine theoretische Formel für die Intensitätsverteilung von SOMMERFELD<sup>7</sup> angegeben und später von SCHIFF<sup>8</sup> unter Berücksichtigung der Abschirmung ergänzt worden. Vernachlässigt man die Abschirmung, so läßt sich diese Formel

<sup>6</sup> Vgl. dazu auch SOMMERFELD, A., u. A.W. MAUE: Ann. Physik **22**, 629 (1935).

<sup>7</sup> SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, Bd. 2 (Kap. 7, §7). Braunschweig: Vieweg 1939.

<sup>8</sup> SCHIFF, L.I.: Phys. Rev. **83**, 252 (1951).

hinsichtlich der Winkelabhängigkeit ebenso wie unsere Gl. (6a) schreiben. Die Ausdrücke  $A_x^2$  usw. sind durch entsprechende Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} B_x^2 &= \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^2 \cdot \log \frac{2E_0 E}{\mu k} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^2 + 2 \frac{E}{E_0} \\ B_y^2 &= B_z^2 = \left(1 + \frac{E}{E_0}\right)^2 \cdot \log \frac{2E_0 E}{\mu k} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{E_0}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

zu ersetzen.

Bei SOMMERFELD und SCHIFF ist zwar eine derartige Aufspaltung auf die drei Komponenten nicht vorgenommen. Man sieht aber leicht, daß die Summe der dort

mit  $\sin^2 \vartheta$  behafteten Glieder proportional  $B_x^2 - B_y^2$

die der übrigen Glieder proportional  $B_y^2 + B_z^2$

ist. Daraus folgen dann mit einigen einfachen Umformungen die Ausdrücke (10).

Wegen der gleichen Winkelabhängigkeit wie in (6) ist auch hier  $\vartheta^*$  der Halbierungswinkel für die Gesamtintensität. Ferner sieht man aus (10), daß, ebenso wie oben für  $A_x^2$  bzw.  $A_y^2$  und  $A_z^2$  angegeben, auch  $B_x^2$  von der Grenzenergie zu kleinen Quantenenergien abfällt,  $B_y^2 = B_z^2$  dagegen ansteigt;  $\vartheta^*$  ist also auch hier der Winkel maximaler Härte.

In diesem extrem relativistischen Fall macht sich allerdings die Abschirmung stärker und im Spektrum weiter zur Grenzenergie hin bemerkbar als im Fall kleiner Elektronenenergien. Sie bewirkt, daß das Maximum der Härte zu kleineren Winkeln, der Halbierungswinkel dagegen zu größeren Werten rückt.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

## **Eine einfache Ableitung für die Voreilung des Intensitäts-Maximums bei der Röntgen-Bremsstrahlung**

Von

H. KULENKAMPFF

*(Eingegangen am 17. August 1959)*

Die Voreilung des Intensitätsmaximums bei der Röntgen-Bremsstrahlung läßt sich anschaulich beschreiben, wenn man die Emission von Quanten zunächst in einem mit den Elektronen mitbewegten und sodann in einem ruhenden Bezugssystem betrachtet. Dabei ergibt sich über eine qualitative Beschreibung hinaus exakt die richtige Formel für die Richtungsverteilung der Strahlungsintensität. Ergänzend wird darauf hingewiesen, daß nur im mitbewegten Bezugssystem ein Doppler-Effekt, im Ruhssystem dagegen nur die Voreilung, ohne Doppler-Effekt, auftritt.

### **I. Formulierung des Grundgedankens der Ableitung**

Eine besonders charakteristische Erscheinung bei der Röntgen-Bremsstrahlung ist die unsymmetrische Intensitätsverteilung gegenüber einer senkrecht zur Elektronenrichtung stehenden Ebene mit der „Voreilung“ des Maximums der Ausstrahlung. Schon im Jahre 1909 hat SOMMERFELD<sup>1</sup> gezeigt, daß diese Voreilung des Maximums aus den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik abgeleitet werden kann; sie ergibt sich dabei als Folge der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen (Retardierung). Auch die späteren exakten quantenmechanischen Theorien der Bremsstrahlung ergeben stets für den Fall, daß die Elektronengeschwindigkeit nicht sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, diese charakteristische Voreilung. Sie erscheint dabei jedoch mehr oder weniger als Ergebnis eines mathematischen Formalismus, und man findet deshalb vielfach für eine qualitative Erklärung dieser Erscheinung Hinweise auf einen Doppler-Effekt. Dies ist jedoch durchaus abwegig; die Voreilung des Intensitätsmaximums hat mit einem Doppler-Effekt nichts zu tun.

Man kann nun diese Erscheinung sehr leicht anschaulich verstehen, wenn man vom Standpunkt der Emission von Strahlungsquanten ausgeht, und wenn man die Richtungsverteilung einmal von einem mit den Elektronen mitbewegten und sodann von einem ruhenden Bezugssystem aus betrachtet. Es ist dann analog dem mechanischen Beispiel, wenn

<sup>1</sup> SOMMERFELD, A.: Phys. Z. **10**, 969 (1909).

etwa ein bewegtes Geschütz ein Geschloß unter einem Winkel abfeuert, der im mitbewegten Bezugssystem  $= 90^\circ$  ist. Ein außen ruhender Beobachter findet dann für die Schußrichtung einen Winkel, der durch die einfache Beziehung  $\operatorname{ctg} \vartheta = \frac{v}{u}$  gegeben ist ( $v$  = Geschwindigkeit des bewegten Geschützes,  $u$  = Geschwindigkeit des Geschosses). Im Falle der Emission von Strahlungsquanten ist lediglich zu beachten, daß sie sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen; in dem oben betrachteten speziellen Fall stellt dann der ruhende Beobachter einen Emissionswinkel fest, der durch  $\cos \vartheta = \frac{v}{c} = \beta$  gegeben ist.

## II. Ableitung der Richtungsverteilung durch Winkeltransformation

Der Betrachtung des allgemeinen Falles sei ein rechtwinkliges Koordinatensystem zugrunde gelegt, wobei die Bewegungsrichtung der Elektronen mit der  $x$ -Richtung zusammenfällt. Die Beobachtung der Winkelverteilung der Strahlung erfolge in der  $xy$ -Ebene. In einem mit den Elektronen mitbewegten, gestrichenen Bezugssystem mögen die Elektronen nun ihre Quanten in drei Gruppen aussenden, wobei jede eine Winkelverteilung entsprechend der Strahlungsverteilung eines einfachen Dipols haben möge. Die Verteilung der Quanten lautet also in diesem Bezugssystem

$$N(\vartheta') = N_x \cdot \sin^2 \vartheta' + N_y \cdot \cos^2 \vartheta' + N_z. \quad (1)$$

Dabei entsprechen die Größen  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  den Quadraten der Dipolmomente bzw. der Matrixelemente oder anderen derartigen Größen.

Für den Übergang auf das normale ruhende Bezugssystem (Labor-system) hat man nun nur die bekannten einfachen Transformationsgleichungen für die Winkel anzuwenden

$$\sin \vartheta' = \frac{\sqrt{1-\beta^2} \cdot \sin \vartheta}{1-\beta \cos \vartheta}; \quad \cos \vartheta' = \frac{\cos \vartheta - \beta}{1-\beta \cos \vartheta} \quad (2)$$

und außerdem noch die Transformation des Raumwinkelelementes zu berücksichtigen entsprechend der Beziehung

$$N(\vartheta') \sin \vartheta' d\vartheta' = N(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta.$$

Unter Benutzung von (2) ergibt sich

$$N(\vartheta) = N(\vartheta') \frac{d \cos \vartheta'}{d \cos \vartheta} = N(\vartheta') \frac{1-\beta^2}{(1-\beta \cos \vartheta)^2}. \quad (3)$$

Setzt man (2) und (3) in (1) ein, so erhält man die Beziehung

$$N(\vartheta) = \frac{1-\beta^2}{(1-\beta \cos \vartheta)^2} \left\{ N_x \frac{(1-\beta^2) \sin^2 \vartheta}{(1-\beta \cos \vartheta)^2} + N_y \frac{(\cos \vartheta - \beta)^2}{(1-\beta \cos \vartheta)^2} + N_z \right\}. \quad (4)$$

Dies stimmt vollkommen überein mit der in der vorangehenden Arbeit<sup>2</sup> abgeleiteten, etwas verbesserten Formel (6b) für die Winkelverteilung mit den typischen Voreilungsnennern.

Die Voreilung ergibt sich also durch diese kleine Betrachtung in ganz einfacher Weise als ein rein kinematischer Effekt\*. Zu bemerken ist noch, daß im allgemeinen Falle die Größen  $N_x$  usw. in (1) selbst noch Winkelfunktionen enthalten können. Eine genauere Betrachtung der Theorie der Bremsstrahlung zeigt, daß nur in den Grenzfällen sehr kleiner und sehr großer Elektronenenergien eine Separierbarkeit in reine Winkelfunktionen bzw. nur von der Frequenz abhängige Größen möglich ist; die obige einfache Ableitung für die Voreilung wird dadurch aber natürlich nicht berührt.

### III. Bemerkungen zum Doppler-Effekt

Durch die Transformation der Winkel, d.h. die Transformation der Raumkoordinaten kann nun aber doch noch die Frage auftreten, ob nicht auch die Zeitkoordinate zu transformieren sei, d.h. die Frage, ob eine Frequenzänderung, mithin also ein Doppler-Effekt, in Betracht zu ziehen sei. Hierzu möge noch folgendes gesagt werden:

Wenn die Elektronen ihre gesamte kinetische Energie abgeben (Emission der Grenzfrequenz), kann ersichtlich kein Doppler-Effekt auftreten, weil die verfügbare Quantenenergie eindeutig festgelegt ist. Die gleiche Überlegung gilt aber auch für beliebige andere Frequenzen im Spektrum der Strahlung. Die Fragestellung lautet ja hierbei: Gegeben ist ein Elektron mit der Anfangsenergie  $E_1$ , betrachtet wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in den Zustand mit der kleineren Energie  $E_2$ , wobei die Energiedifferenz als Quant ausgestrahlt wird; gesucht wird die Richtungsverteilung dieser Quanten. Auch in diesem Fall ist also die verfügbare Quantenenergie durch die vorgegebenen Bedingungen eindeutig festgelegt.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch in dem mit den Elektronen mitbewegten Bezugssystem. Hier werden ruhende Elektronen von schnell bewegten Atomkernen getroffen, und die Energie der dabei ausgesandten Quanten entstammt keineswegs einer Energie bewegter Elektronen. Vielmehr muß hier der ankommende Atomkern die doppelte Energie aufbringen, da er einmal ein ruhendes Elektron von der Anfangsenergie  $E'_1 = 0$  auf eine Endenergie  $E'_2$  beschleunigen und ferner noch ein Quant von etwa der gleichen Energie erzeugen muß. Wegen seiner sehr

\* Die Winkeltransformationen (2) lassen erkennen, daß man die Voreilung auch als Analogon zur Aberration auffassen kann — mit umgekehrtem Strahlengang durch das Fernrohr.

<sup>2</sup> KULENKAMPFF, H., M. SCHEER u. E. ZEITLER: Z. Physik **157**, 275 (1959).

großen Masse besitzt der Atomkern in diesem Bezugssystem eine weitaus größere kinetische Energie als hierfür benötigt wird, d. h., daß durch den Energiesatz allein die Größe der Energie des ausgesandten Quants nicht festgelegt ist. In diesem Bezugssystem kann also ein Doppler-Effekt auftreten; für den einfachen Fall der Emission in die Richtungen 0 bzw.  $180^\circ$  läßt sich dies auch aus Energie- und Impulssatz durch eine ganz elementare Rechnung zeigen. Die Größen  $N_x$  usw. in (1) müssen also streng genommen als Größen  $N_x(\nu')$  usw. geschrieben werden, wobei für einen vorgegebenen Übergang  $E'_1 \rightarrow E'_2$  die Frequenz  $\nu'$  in der Art eines Doppler-Effektes vom Winkel abhängig ist. Wenn man in dieser Weise Gl. (1) ergänzt, kann man beim Übergang in das ungestrichene Bezugssystem auch die Frequenz transformieren; der Doppler-Effekt fällt dabei genau wieder heraus.

Die Verhältnisse liegen also bei der Erzeugung der Bremsstrahlung grundsätzlich anders als etwa bei der Strahlungsemission schnell bewegter Kanalstrahlen. Dort würde ein mitbewegter Beobachter kugelsymmetrische Intensitätsverteilung und eine richtungsunabhängige Frequenz feststellen. Für einen ruhenden Beobachter ergibt sich bekanntlich der Doppler-Effekt und bei hinreichend schnellen Kanalstrahlen wäre auch eine „Voreilung“ mit einem Faktor  $(1 - \beta \cos \vartheta)^{-2}$  zu erwarten, die bisher allerdings wohl noch nicht beobachtet ist. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Bremsstrahlung um einen Vorgang, bei dem eine Relativgeschwindigkeit zwischen Elektron und Atomkern besteht. Deshalb beobachtet man hier im ruhenden Bezugssystem (praktisch unendlich große Masse der Atomkerne vorausgesetzt) nur die Voreilung, jedoch keinen Doppler-Effekt. Würde man Strahlung erzeugen, indem man schnell bewegte Atomkerne auf ruhende Elektronen schießt, so wäre ein Doppler-Effekt — auch für die Grenzfrequenz — zu erwarten, jedoch keine Voreilung. Ein derartiger Versuch wird allerdings kaum ausführbar sein.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Zweiquanten-Übergänge in isomeren Kernen

Von

JÖRG EICHLER und GERHARD JACOB\*

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 13. Juli 1959)

Two quantum emission in nuclei proceeds with such a small probability that it can hardly be detected unless all competing processes are strongly suppressed. Most favourable would be an excited level that can decay only by a  $0^+ - 0^-$  transition but, unfortunately, such a case is not yet known. Another possibility for detecting two quantum transitions might be provided by nuclear isomerism. An isomeric single quantum transition of a high multipolarity may be replaced by the emission of two quanta of lower multiplicities. The calculated angular correlation is generally not symmetric about  $90^\circ$ . The total transition probability and the distribution of energy between the two quanta have been evaluated using the single particle model. The experimental possibility of observing two quantum processes is discussed.

### I. Einleitung

In elektromagnetischen Übergängen zwischen zwei Energieniveaus der Atomhülle oder des Kernes trägt im allgemeinen ein einziges Quant die Differenzenergie. Daneben sind aber noch Strahlungsprozesse zweiter Ordnung möglich, bei denen die Energie auf zwei Quanten verteilt wird. Das Aufteilungsverhältnis kann hierbei alle Werte annehmen und ist nicht wie bei  $\gamma$ -Kaskaden innerhalb sehr kleiner Abweichungen konstant.

Experimentell konnte tatsächlich eine Zweiquanten-Absorption bei hochfrequenz-induzierten Übergängen zwischen Hyperfeinstruktur-niveaus der Atomhülle gefunden werden<sup>1</sup>.

Die Theorie der Zweiquanten-Übergänge ist schon frühzeitig von M. GÖPPERT-MAYER<sup>2,2a</sup> entwickelt und die Übergangswahrscheinlichkeit in Dipolnäherung berechnet worden. Im Atom ist die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Zweiquanten-Emission so klein, verglichen mit der Übergangswahrscheinlichkeit für Einquanten-Emission, daß bisher noch kein experimenteller Nachweis möglich war. Im Kern

\* Beurlaubt von der Faculdade de Filosofia und Centro de Pesquisas Fisicas, Universidade do Rio Grande do Sul, Pôrto Alegre, Brasilien.

<sup>1</sup> Zum Beispiel ALTHOFF, K.: Z. Physik **141**, 33 (1955).

<sup>2</sup> GÖPPERT-MAYER, M.: Ann. Physik **9**, 273 (1931).

<sup>2a</sup> Vgl. auch WENTZEL, G.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1933.

wird die Situation für den Nachweis günstiger, da hier angeregte Zustände häufig nur durch höher verbotene Einquanten-Übergänge zerfallen können. Im Extremfall eines  $0^+ \rightarrow 0^-$ -Übergangs sind  $\gamma$ -Emission, innere Konversion und innere Paarerzeugung sogar streng verboten, und der Übergang kann sich nur durch Emission von zwei Quanten, zwei Elektronen oder einem Quant und einem Elektron vollziehen. SACHS<sup>3</sup> hat gezeigt, daß die Lebensdauer für solche Übergänge vergleichbar ist mit der Lebensdauer isomerer Kerne (vgl. die Diskussion in Abschnitt IV) und daß die Doppelquanten-Emission gegenüber der Zweielektronen-Emission beträchtlich überwiegt. Man kennt jedoch keinen Kern, der nur durch einen  $0^+ \rightarrow 0^-$ -Übergang zerfallen könnte. Damit scheidet diese bequeme Möglichkeit zum Studium von Zweiquanten-Übergängen vorläufig aus.

Außer den  $0 \rightarrow 0$ -Übergängen gibt es noch weitere Fälle, in denen Zweiquanten-Übergänge möglicherweise nachweisbar sind; nämlich solche, in denen sich die Drehimpulse von Anfangszustand und Endzustand des Kernes um zwei oder mehr Einheiten unterscheiden. Insbesondere kommen isomere Kerne in Frage. Zwar sind dann Einquanten-Übergänge nicht verboten, aber sie sind von höherer Ordnung als die Zweiquanten-Übergänge der niedrigst möglichen Ordnung. Für solche Fälle wollen wir uns im folgenden vornehmlich interessieren.

Um einen qualitativen Überblick zu gewinnen, ist es nützlich, an Hand der Auswahlregeln die verschiedenen Möglichkeiten der Aufspaltung eines Einquanten-Übergangs zu betrachten. Ein elektrischer Einquanten-Übergang der Multipolordnung  $L_0$  kann nur stattfinden, wenn für die Drehimpulse und die Paritäten von Anfangszustand und Endzustand die Beziehungen  $|\dot{j}_i - \dot{j}_f| \leq L_0 \leq \dot{j}_i + \dot{j}_f$  und  $\pi_i \cdot \pi_f = (-1)^{L_0}$  gelten. Soll das Quant der Ordnung  $L_0$  durch zwei Quanten mit den Ordnungen  $L$  und  $L'$  ersetzt werden\*, dann muß die Ungleichung  $|L - L'| \leq L_0 \leq L + L'$  erfüllt sein. Für die kleinsten zulässigen  $L$  und  $L'$  ist somit  $L + L' = L_0$  und  $\pi_i \cdot \pi_f = (-1)^L (-1)^{L'} = (-1)^{L+1} (-1)^{L'+1}$ , d. h., beide Multipolquanten sind elektrisch oder beide magnetisch. Im Falle eines magnetischen Einquanten-Überganges ist nur die Paritäts-Auswahlregel anders, nämlich  $\pi_i \cdot \pi_f = (-1)^{L_0+1} = (-1)^{L+1} (-1)^{L'} = (-1)^L (-1)^{L'+1}$ . Mithin ist hier stets eines der beiden Quanten elektrisch, das andere magnetisch. Alle möglichen Aufteilungen der Multipolordnung eines gegebenen Einquanten-Überganges werden nebeneinander vorkommen und miteinander interferieren.

\* Im folgenden soll eine spezielle Wahl für die Drehimpulse und Paritäten von Anfangszustand und Endzustand häufig durch die Natur des Einquanten-Übergangs gekennzeichnet werden. Eine besondere Aufteilung werde durch eine Klammer angedeutet, z. B.  $EL_0 \rightarrow (EL, EL')$ .

<sup>3</sup> SACHS, R. G.: Phys. Rev. **57**, 194 (1940).

## II. Ansatz und Rechnung

Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit für Zweiquanten-Emission durch ein einzelnes, nichtrelativistisches Proton, das sich in einem geschwindigkeitsunabhängigen, zeitlich konstanten Potential bewegen möge\*. Die Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators sind gekennzeichnet durch die Quantenzahlen  $n, l, m$ . Zusätzlich wollen wir die Zustände stets nach den Drehimpulsen  $j$  klassifizieren. Die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld  $\mathfrak{A}$  ist gegeben durch

$$H' = -\frac{e}{Mc} (\mathfrak{A} \mathfrak{p}) + \frac{e^2}{2Mc^2} \mathfrak{A}^2 - \mu \frac{e\hbar}{2Mc} \vec{\sigma} \text{rot } \mathfrak{A}, \quad (1)$$

wobei für das Feld die Coulomb-Eichung  $\Phi = \text{div } \mathfrak{A} = 0$  zugrunde gelegt sei. Mit dieser Wechselwirkung erhält man in Störungsrechnung zweiter Ordnung<sup>4</sup> die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Quant der Energie  $\hbar\omega = \hbar c|\mathfrak{k}|$  in das Raumwinkelement  $d\Omega$  und ein weiteres Quant der Energie  $\hbar\omega' = E_i - E_f - \hbar\omega = \hbar(\omega_0 - \omega)$  in das Raumwinkelement  $d\Omega'$  emittiert wird. Sie ist von der Form

$$\begin{aligned} T_{i \rightarrow f}(\omega, \Omega, \Omega') d\omega d\Omega d\Omega' = & \frac{d\omega d\Omega d\Omega'}{32\pi^3} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{\hbar\omega}{Mc^2} \cdot \frac{\hbar\omega'}{Mc^2} \times \\ & \times \frac{1}{2j_i + 1} \sum_{P, P'} \sum_{m_i, m_f} \left| \langle f | H_{\gamma\gamma'}^{PP'}(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}') | i \rangle \right|^2 + \frac{2\hbar}{M} \sum_z \frac{\langle f | H_{\gamma'}^{P'}(\mathfrak{k}') | z \rangle \langle z | H_{\gamma}^P(\mathfrak{k}) | i \rangle}{\omega_i - \omega_z - \omega} + \\ & + \frac{2\hbar}{M} \sum_z \frac{\langle f | H_{\gamma}^P(\mathfrak{k}) | z \rangle \langle z | H_{\gamma'}^{P'}(\mathfrak{k}') | i \rangle}{\omega_i - \omega_z - \omega'} \Big|^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Hierin ist

$$\left. \begin{aligned} H_{\gamma\gamma'}^{PP'}(\mathfrak{k}, \mathfrak{k}') &= u_P(\mathfrak{k}) \cdot u_{P'}(\mathfrak{k}') e^{-i(\mathfrak{k} + \mathfrak{k}') \cdot \mathbf{r}} \\ H_{\gamma}^P(\mathfrak{k}) &= i u_P(\mathfrak{k}) e^{-i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \nabla - \frac{\mu}{2} \vec{\sigma} \cdot \text{rot} [u_P(\mathfrak{k}) e^{-i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}}]. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ferner ist  $\hbar\omega_z$  die Energie des virtuellen Zwischenzustandes  $z$  mit den Quantenzahlen  $n, l, j$  und  $m$ ;  $u_P(P = \mp 1)$  ist der Einheitsvektor für linke und rechte Zirkularpolarisation.

Die allgemeine Form (2) hat die Übergangswahrscheinlichkeit auch dann, wenn man nicht das Einteilchen-Modell zugrunde legt. Man hat

\* Im folgenden sind alle Formeln so geschrieben, als wäre das Potential raumfest. Die Schwerpunktsbewegung des Restkerns kann man leicht dadurch berücksichtigen, daß man überall die Ladung  $e$  des Protons durch die effektive Ladung  $e(1 - Z/A^L)$  ersetzt. Das Neutron hat die effektive Ladung  $-Z/A^L$ . Es gibt jedoch in der Systematik der isomeren Übergänge keinen Hinweis auf ein unterschiedliches Verhalten der Kerne mit ungeradem Proton und ungeradem Neutron. Daher vergleicht man die experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten im allgemeinen mit den theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten für ein einzelnes Proton.

<sup>4</sup> HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation, 3. Aufl., S. 136 ff. Oxford 1954.

dann lediglich die entsprechenden Operatoren und Wellenfunktionen einzusetzen.

In der Summe über die Zwischenzustände werden im allgemeinen nur die nächstliegenden Zustände wesentlich beitragen, da die Überlappung der Anfangswellenfunktion oder der Endwellenfunktion mit der Wellenfunktion des Zwischenzustandes um so schlechter wird, je mehr sich die radialen Quantenzahlen unterscheiden.

In der Umgebung einer Nullstelle des Nenners ist Formel (2) nicht mehr gültig. Dann muß man, ebenso wie bei der Behandlung der Resonanzfluoreszenz, die endliche Linienbreite berücksichtigen. Dieser Fall ist jedoch hier ohne Interesse. Denn immer dann, wenn der Nenner verschwindet, entartet der Übergang in einen Einquanten-Übergang oder eine Kaskade von Einquanten-Übergängen.  $(\omega_i - \omega_z)$  muß sogar merklich von  $\omega$  verschieden sein. Andernfalls kann man den Übergang experimentell nicht von einem Einquanten-Übergang unterscheiden.

Die explizite Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit gestaltet sich einfacher, wenn wir gezeigt haben (s. Anhang I), daß man die Matrixelemente von  $H_{\gamma\gamma'}$  in (2) gegenüber den Summentermen vernachlässigen kann. Man muß dafür nur voraussetzen, daß  $L + L' = L_0$  erfüllbar ist. Gerade für solche Fälle wollen wir uns aber vornehmlich interessieren. Für 0-0-Übergänge verschwindet das Matrixelement von  $H_{\gamma\gamma'}$  exakt. Nun erhalten wir die Winkelkorrelation, indem wir den Operator  $H_\gamma$  aus (3) in der üblichen Weise nach irreduziblen Tensoroperatoren entwickeln (s. Anhang II) und die Summation über die magnetischen Quantenzahlen und über die Polarisationen ausführen.

### III. Ergebnisse

a) **Winkelkorrelation und Übergangswahrscheinlichkeit.** Die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregter Zustand zerfällt, indem ein Quant  $\omega$  nach einer beliebigen Richtung emittiert wird und das andere Quant  $\omega'$  in einem Winkel  $\vartheta$  dazu in das Raumwinkelement  $d\Omega$ , ist gegeben durch

$$T_{i \rightarrow f}(\omega, \Omega) d\omega d\Omega = \frac{d\omega d\Omega}{\pi^2} - \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left( \frac{\hbar}{Mc} \right)^4 \cdot \omega \cdot \omega' \frac{2j_f + 1}{2j_i + 1} \times \left. \begin{aligned} & \times \sum_{\nu} \sum_{z, z'} \sum_{L, L', \bar{L}, \bar{L}'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} P_{\nu}(\cos \vartheta) \langle L' 1 \bar{L}' - 1 | \nu 0 \rangle \times \\ & \times \langle L 1 \bar{L} - 1 | \nu 0 \rangle \left[ (B_{\nu}(k, z z'; L' L \bar{L}' \bar{L}) + B_{\nu}(k', z z'; L' L \bar{L}' \bar{L})) \times \right. \\ & \times (-1)^{L + \bar{L} + \nu + i + j' + j + j'} \cdot W(j j' L \bar{L}; \nu j_i) W(j j' L' \bar{L}'; \nu j_f) + \\ & \left. + 2(-1)^{L + \bar{L}'} D_{\nu}(k, z z'; L' L \bar{L}' \bar{L}') \cdot \begin{Bmatrix} j_f & j' & L \\ j & j_i & L \\ L' & \bar{L}' & \nu \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Hierin steht  $z$  für  $(n, l, j)$  des Zwischenzustandes, und die Abkürzungen  $B_v$  und  $D_v$  bedeuten Produkte von reduzierten Matrixelementen, nämlich

$$\left. \begin{aligned} B_v(k, zz'; L' L \bar{L} \bar{L}') &= (1 + (-1)^v \cdot \pi_z \pi_{z'}) \times \\ &\quad \frac{\langle f \| \mathcal{T}_{L'}(k') \| z \rangle \langle z \| \mathcal{T}_L(k) \| i \rangle \langle f \| \mathcal{T}_{\bar{L}'}(k') \| z' \rangle \langle z' \| \mathcal{T}_{\bar{L}}(k) \| i \rangle}{(\omega_i - \omega_z - \omega)(\omega_i - \omega_{z'} - \omega)} \\ D_v(k, zz'; L' L \bar{L} \bar{L}') &= (1 + (-1)^v \pi_i \pi_z \pi_{z'} \pi_f) \times \\ &\quad \frac{\langle f \| \mathcal{T}_L(k') \| z \rangle \langle z \| \mathcal{T}_{\bar{L}}(k) \| i \rangle \langle f \| \mathcal{T}_{\bar{L}'}(k') \| z' \rangle \langle z' \| \mathcal{T}_{L'}(k) \| i \rangle}{(\omega_i - \omega_z - \omega)(\omega_i - \omega_{z'} - \omega')} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Paritäten  $\pi$  der Zustände, mit denen die Matrixelemente der Operatoren  $\mathcal{T}_L$  gebildet werden, legen in (5) eindeutig ihren elektrischen oder magnetischen Charakter fest. Ferner gilt wieder  $k + k' = \omega_0/c$ . Daher erhält man  $B_v(k')$  aus  $B_v(k)$ , indem man  $k$  durch  $k'$  und  $k'$  durch  $k$  ersetzt. Der Wignersche  $9j$ -Koeffizient<sup>5</sup> ist ebenso wie der Racah-Koeffizient für weite Parameterbereiche numerisch tabelliert.

Man erkennt aus den Formeln (4) und (5), daß die Winkelkorrelation energieabhängig ist und nicht um  $90^\circ$  symmetrisch sein muß. Ungerade  $v$  treten in dem betrachteten Interferenzterm immer dann auf, wenn die beiden Matrixelemente, die  $k$  (oder  $k'$ ) enthalten, Zustände gleicher Parität mit Zuständen verschiedener Parität verknüpfen. Dabei spielt es keine Rolle, in welcher Richtung die Zustände verbunden werden.

Die Gültigkeit der Winkelkorrelation ist nicht auf das Einteilchen-Modell beschränkt, wenn man in (5) die richtigen Kernmatrixelemente einsetzt. Deshalb werden wir auch die  $M1$ -Übergänge in unsere Diskussion einschließen, obwohl die zugehörigen Übergangsmatrixelemente in unserem Modell nur für entartete Zustände nicht verschwinden.

Integrieren wir (4) über den Raumwinkel, so erhalten wir die totale Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\left. \begin{aligned} T_{i \rightarrow f}(\omega) d\omega &= \frac{4}{\pi} d\omega \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left( \frac{\hbar}{Mc} \right)^4 \omega \omega' \frac{2j_f + 1}{2j_i + 1} \sum_{L, L'} \frac{1}{(2L + 1)(2L' + 1)} \times \\ &\quad \times \left\{ \sum_{\substack{n, n' \\ i = i'}} (B_0(k, zz'; L' L L' L) + B_0(k', zz'; L' L L' L)) + \right. \\ &\quad + 2 \sum_{z, z'} (-1)^{L+L'-j_i-j_f} \left| (2j_i + 1)(2j_f + 1) \right| \times \\ &\quad \times W(j_i j_i j_f j'; L L') D_0(k, zz'; L' L L L') \Big\}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die stärksten Übergänge werden im allgemeinen jene sein, für die  $L + L' = L_0 = |j_i - j_f|$  ist. Lassen wir daher alle anderen außer Betracht,

<sup>5</sup> SMITH, K., and J. W. STEVENSON: Argonne National Laboratory ANL-5776. 1957.

d.h. vernachlässigen wir z.B. einen  $E2$ - neben einem  $M1$ -Übergang (was nicht immer statthaft ist), so beschreibt der Racah-Koeffizient eine triviale Umkopplung der Drehimpulse und kürzt sich gegen die Wurzel weg. Dann wird

$$T_{i \rightarrow f}(\omega) d\omega = \frac{8}{\pi} d\omega \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left( \frac{\hbar}{Mc} \right)^4 \omega \omega' \frac{2j_f + 1}{2j_i + 1} \sum_{L, \tau} \frac{1}{(2L + 1)(2L' + 1)} \left\{ \begin{array}{l} \sum_n \langle f \| \mathcal{T}_L^{\tau'}(k') \| z \rangle \langle z \| \mathcal{T}_L^{\tau}(k) \| i \rangle + \sum_{n'} \langle f \| \mathcal{T}_L^{\tau}(k) \| z' \rangle \langle z' \| \mathcal{T}_{L'}^{\tau'}(k') \| i \rangle \end{array} \right\}^2 \quad (7)$$

Mit  $L$  und  $\tau$  ist nach unserer Voraussetzung natürlich auch  $L'$  und  $\tau'$  bekannt; ebenso bestimmen  $L$  und  $\tau$  bei festem Anfangs- und Endzustand auch  $j$  und  $l$ . Daher erstreckt sich die Summation in der Tat nur noch über die unabhängigen Quantenzahlen  $L$  und  $\tau$ .

**b) Das Spektrum.** Die Gestalt des Spektrums wird durch zwei Anteile bestimmt: Einmal durch die modellunabhängigen Faktoren  $\omega^L$  in den Matrixelementen für magnetische Strahlung bzw.  $\omega^{L-1}$  in den Matrixelementen für elektrische Strahlung. Zweitens durch die Energienenner und bei elektrischen Matrixelementen auch noch durch die Energiefaktoren im Zähler [vgl. Anhang (A9)], die von der Energie der Zwischenzustände abhängen. Dieser zweite Anteil wird mit der Energie

Tabelle

Einquanten-Übergang	Aufteilung	Spektrum	Aufteilung	Spektrum	Aufteilung	Spektrum
$E2$	$E1 \ E1$	$\omega \omega'$				
$M2$	$E1 \ M1$	$(\omega \omega'^3 + \omega' \omega^3)$				
$E3$	$E1 \ E2$	$(\omega \omega'^5 + \omega' \omega^5)$				
$M3$	$E1 \ M2$	$(\omega \omega'^5 + \omega' \omega^5)$	$E2 \ M1$	$\omega^3 \omega'^3$		
$E4$	$E1 \ E3$	$(\omega \omega'^5 + \omega' \omega^5)$	$E2 \ E2$	$\omega^3 \omega'^3$		
$M4$	$E1 \ M3$	$(\omega \omega'^7 + \omega' \omega^7)$	$E2 \ M2$	$(\omega^3 \omega'^5 + \omega' \omega^5 \omega^3)$	$E3 \ M1$	$(\omega^5 \omega'^3 + \omega^3 \omega'^5)$
$E5$	$E1 \ M4$	$(\omega \omega'^7 + \omega' \omega^7)$	$E2 \ E3$	$(\omega^3 \omega'^5 + \omega' \omega^5 \omega^3)$		

viel langsamer variieren als der erste, vorausgesetzt, daß der Zwischenzustand nicht zu dicht über dem Anfangszustand liegt. Um einen Überblick zu gewinnen, ist es daher sinnvoll, den ersten Anteil allein zu betrachten. In der Tabelle sind für verschiedene Multipolordnungen der Einquanten-Übergänge die möglichen Aufteilungen in Zweiquanten-Übergänge mit ihren Spektren zusammengestellt. Die langsam mit der Energie veränderlichen Anteile wurden konstant gesetzt.

In Fig. 1 sind die zugehörigen Spektren von  $\omega = 0$  bis  $\omega = \omega' = \omega_0/2$  aufgezeichnet. Sie sind um  $\omega_0/2$  symmetrisch fortgesetzt zu denken.

Es zeigt sich, daß bei  $\omega = \omega'$  ein Maximum liegen wird, wenn die Multipolordnung beider Übergänge möglichst gleich groß ist, ein Minimum, wenn die Multipolordnungen stark voneinander abweichen.

In Wirklichkeit wird man eine Überlagerung verschiedener reiner Spektren erhalten. Sollte es möglich sein, ein Spektrum zu messen, so

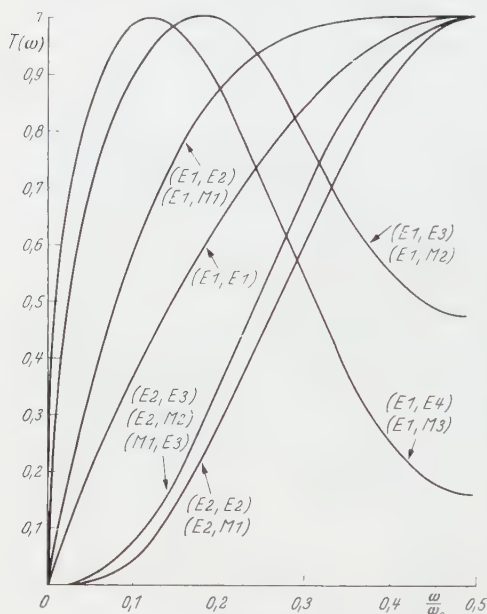


Fig. 1. Spektrum  $T(\omega)$  der Energieverteilung auf die Quanten  $\omega$  und  $\omega' = \omega_0 - \omega$  für verschiedene Multipolkombinationen.  $T(\omega)$  ist für jede Kurve einzeln in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Unberücksichtigt geblieben ist die Energieabhängigkeit durch den Energienenner

geringfügig, da nach den Rechnungen von BURKHARDT<sup>6</sup> auch für ein endliches Potential die Übergänge von einem festen gebundenen Zustand in andere gebundene Zustände viel stärker sein sollten, als die in das Kontinuum.

Als spezielles Beispiel wurde der Kern  $\text{Xe}^{131}$  gewählt, dessen  $11/2^-$ -Zustand (164 keV) durch einen  $M4$ -Übergang in den  $3/2^+$ -Grundzustand zerfällt. Im Oszillatormodell wurde dem ungeraden Neutron  $n_i=1$ ,  $l_i=5$  und  $n_f=2$ ,  $l_f=2$  zugeordnet. Die Summation über die Zwischenzustände erfaßte sämtliche Zustände einer Energie größer oder gleich der des Endzustandes. Zu einem gegebenen  $j$  tragen höchstens zwei Zustände mit verschiedenen Radialquantenzahlen  $n$  bei. Für höhere  $n$

### c) Übergangswahrscheinlichkeit im Oszillatormodell.

Für die numerische Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit wollen wir nun als Einteilchen-Potential ein festes, unendlich tiefes Potential des harmonischen Oszillators ohne Spinbahnaufspaltung voraussetzen. Zweifellos wäre es realistischer, ein abgeschnittenes Potential endlicher Tiefe zu benutzen, so daß die Zwischenzustände auch im Kontinuum liegen können. Aber die damit verbundene Verbesserung des Modells ist

<sup>6</sup> BURKHARDT, J.L.: Phys. Rev. **91**, 420 (1953).

verschwinden die Matricelemente wegen der Orthogonalität der Laguerre-Polynome [vgl. Anhang (A15)]. Die Radialintegrale lassen sich nach Formel (A14) aus dem Anhang leicht berechnen. Mit denselben Wellenfunktionen für Anfangszustand und Endzustand wurde außerdem die Übergangswahrscheinlichkeit für Einquanten-Emission ausgerechnet. Das Verhältnis der integrierten Zweiquanten-Übergangswahrscheinlichkeit zur Einquanten-Übergangswahrscheinlichkeit ist unabhängig vom Kernradius und der Energie des isomeren Niveaus. Für das betrachtete Beispiel erhielten wir  $T_{i \rightarrow f}^{(2)}/T_{i \rightarrow f}^{(1)} = 5 \cdot 10^{-5}$ .

Neben der Emission von zwei  $\gamma$ -Quanten muß man noch die Emission von zwei Konversionselektronen und einem Konversionselektron und einem  $\gamma$ -Quant berücksichtigen. Da die Energie der  $\gamma$ -Quanten sehr klein werden kann, wird die innere Konversion sehr stark sein. Die Winkelkorrelation und die Übergangswahrscheinlichkeit für solche Prozesse ließen sich in Störungsrechnung dritter Ordnung berechnen. Man wird allerdings schon einen Überblick über die Größenordnung der Konversion eines der beiden Quanten gewinnen, wenn man die Zweiquanten-Übergangswahrscheinlichkeit für eine definierte Energie mit dem zugehörigen Konversionskoeffizienten multipliziert.

#### IV. Abschätzungen und experimentelle Möglichkeiten

Die Möglichkeit für den experimentellen Nachweis von Zweiquanten-Übergängen ist immer bestimmt durch das Verhältnis von Zweiquanten-Übergangswahrscheinlichkeit zu der Übergangswahrscheinlichkeit der konkurrierenden Prozesse. Die Natur dieser Prozesse wird durch die Drehimpulse und Paritäten von Anfangszustand und Endzustand festgelegt. Daher wollen wir die verschiedenen Fälle gesondert betrachten und jeweils eine rohe Abschätzung für das Verhältnis von Zweiquanten-Effekt zu „Störeffekt“ angeben.

a) **0—0-Übergänge.** Für den Nachweis von Zweiquanten-Übergängen wären  $0^+—0^-$ -Übergänge am besten geeignet, da in diesem Fall Prozesse erster Ordnung verboten sind. Der Übergang vollzieht sich durch Emission eines elektrischen und eines magnetischen Dipolquants mit der angenäherten Wahrscheinlichkeit<sup>3</sup>

$$T(E1, M1) \cong \omega_0 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 (k_0 R)^2 \left( \frac{\hbar \tilde{\omega}}{M c^2} \right)^2 \left( \frac{1}{2} \right)^6. \quad (8)$$

Dabei ist  $\omega_0 = k_0 c = (E_i - E_f)/\hbar$  und  $\tilde{\omega} = 2\omega_z - \omega_i - \omega_f$ , wenn  $\hbar\omega_z$  die Energie eines repräsentativen Zwischenzustandes ist\*. Die Potenz von  $\frac{1}{2}$  rührt von der Abschätzung  $\omega = \omega' = \frac{1}{2}\omega_0$  her.

Übergänge zwischen  $0^+$ -Niveaus können außer durch Zweiquanten-Prozesse auch durch  $E0$ -Konversion und bei genügender Energie durch innere Paarbildung zustande kommen. Für Monopol-Konversion ist die

\* Für den Kernradius  $R = 1,2 \cdot A^{\frac{1}{3}}$  fe ist  $(\hbar R) = 6,21 \cdot 10^{-3} E_\gamma$  (in MeV)  $\cdot A^{\frac{1}{3}}$ .

Übergangswahrscheinlichkeit näherungsweise<sup>7</sup>

$$T_K(E0) \cong \omega_0 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{M c^2}{\hbar \omega_0} \left( \frac{R}{a} \right)^3, \quad (9)$$

wo  $a = \hbar^2 / Z m_e e^2$  der erste Bohrsche Bahnradius ist. Da es sehr schwierig ist, die Summe über alle angeregten Zwischenzustände abzuschätzen, wollen wir zwei entgegengesetzte Näherungen durchführen.

Einerseits schätzen wir die Summe wieder durch einen repräsentativen Term ab. Dann ist das Verhältnis von Zweiquanten-Emission zu  $E0$ -Konversion

$$\left. \begin{aligned} \frac{T(E1, E1)}{T_K(E0)} &\cong \frac{1}{2^6} (k_0 a)^2 (\tilde{k} a)^2 \frac{\hbar \omega_0}{M c^2} \\ &\cong 3,5 \cdot 10^2 \frac{E^2 \cdot \tilde{E}^2}{Z^3} \quad (E \text{ in MeV}). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Für den  $0^+ - 0^+$ -Übergang von 1,75 MeV im  ${}_{40}\text{Zr}^{90}$  ergibt diese rohe Abschätzung einen Zweiquanten-Anteil von etwa 6%, wenn man  $\tilde{E} \cong 2$  MeV setzt. Die Wahrscheinlichkeit für innere Paarbildung ist hier  $\frac{1}{3} T_K(E0)$ <sup>8</sup>.

In einer anderen Näherung nehmen wir an, alle Zwischenzustände lägen so weit im Kontinuum (Riesenresonanz), daß stets  $\omega \ll \omega_z - \omega_i$  ist. Wir formen das eine der beiden  $E1$ -Matrixelemente in den Summen über die Zwischenzustände  $z$  in (2) nach Formel (A1) aus dem Anhang um. Dann fällt der Energienenner weg. Wenden wir nun die Vollständigkeitsrelation näherungsweise statt auf das System aller Zustände auf das System aller möglichen Zwischenzustände an, dann können wir die Summation ausführen, und beide Summen in (2) zusammengenommen geben Null. Übergänge können nur in dem Maße stattfinden, wie die Voraussetzungen verletzt sind.

Wir sehen in der Existenz der Riesenresonanz beim Kernphotoeffekt einen Hinweis dafür, daß die zweite Näherung besser ist. Es ist jedoch kaum möglich, quantitative Vorhersagen zu machen.

**b) Dipolübergänge.** Wenn der Einquanten-Übergang Dipolcharakter hat, kann er nicht durch Zweiquanten-Übergänge einer kleineren Multipolordnung ersetzt werden. Das Verhältnis von beiden Übergangswahrscheinlichkeiten wird daher außerordentlich klein, nämlich von der Ordnung

$$\left. \begin{aligned} \frac{T(E1, E1)}{T(M1)} &\cong \frac{1}{2^6} \frac{e^2}{\hbar c} (\tilde{k} R)^2 \left( \frac{M c R}{\hbar} \right)^2 \\ \text{und} \quad \frac{T(E1, M1)}{T(E1)} &\cong \frac{1}{2^6} \frac{e^2}{\hbar c} \left( \frac{\hbar \tilde{\omega}}{M c^2} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

<sup>7</sup> SACHS, R. G.: Nuclear Theory, S. 232ff. Cambridge, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company 1953.

<sup>8</sup> DEUTSCH, M.: Nuclear Physics **3**, 83 (1957).

Wegen der experimentell vorliegenden Verlangsamung der  $E1$ -Übergänge können die Verhältnisse höchstens kleiner werden.

c) **Multipolübergänge mit  $L_0 \geq 2$ .** Aus der Formel (7) kann man eine Abschätzung für die Zweiquanten-Übergangswahrscheinlichkeit gewinnen, indem man von Zahlenfaktoren der Größenordnung 1 absieht und wiederum nur einen repräsentativen Zwischenzustand der Energie  $E_s$  berücksichtigt. Dann ergibt sich einerseits

$$T(EL, EL') \cong \omega_0 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 (k_0 R)^{2L_0} \frac{\left( \frac{1}{2} \right)^{2L_0+2}}{(L_0+1)^2 \{ (2L+1)!! (2L'+1)!! \}^2} \left( \frac{E_s - E_f}{E_i - E_f} \right)^2 \quad (12)$$

und andererseits

$$T(EL, ML') \cong \omega_0 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 (k_0 R)^{2L_0} \left( \frac{\hbar}{M c R} \right)^2 \times \left. \begin{aligned} & \times \frac{\left( \frac{1}{2} \right)^{2L_0+2}}{(L_0+1)^2 \{ (2L+1)!! (2L'+1)!! \}^2} \left( \mu L' - \frac{L'}{L'+1} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten von Zweiquanten-Emission zu Einquanten-Emission ist nach dem Einteilchen-Modell in beiden Fällen näherungsweise

$$\frac{T(L, L')}{T(L_0)} \cong \frac{e^2}{\hbar c} \cdot \frac{1}{2^{2L_0+2}} \left\{ \frac{(2L_0+1)!!}{(L_0+1)(2L+1)!!(2L'+1)!!} \right\}^2 \cong \frac{1}{137} \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{2L_0+2}. \quad (14)$$

Die Verlangsamung wird dieses Verhältnis im allgemeinen kleiner machen. Daher müssen wir nach Übergängen mit möglichst kleiner Verlangsamung suchen oder noch besser nach Übergängen, bei denen man eine Begünstigung der Zweiquanten-Prozesse erwarten kann.

Dafür kommen zwei Gruppen von Kernen in Frage: Erstens Kerne, die nach der Systematik der Multipolübergänge besonders schnelle Zweiquanten-Übergänge versprechen. Dieser Fall ist gegeben, wenn die Zwischenzustände mit Anfangs- und Endzustand durch  $E2$ -Übergänge verknüpft werden können, also bei einem  $E4$ -Isomer.  $E2$ -Übergänge sind bis auf wenige Ausnahmen kollektive Übergänge und sind dann im allgemeinen wesentlich schneller, als es das Einteilchen-Modell vorhersagt.  $E4$ -Übergangswahrscheinlichkeiten andererseits werden durch das Schalenmodell richtig oder zu groß abgeschätzt.

Eine zweite Möglichkeit für den Nachweis von Doppelquanten-Übergängen müssen wir in Kernen sehen, deren isomere Einquanten-Übergänge sehr viel langsamer sind als es das Schalenmodell vorhersagt. Ein Beispiel wäre der  $E3$ -Übergang im  $\text{Hf}^{180}$ , der  $K$ -verboten und um den Faktor  $10^9$  verlangsamt ist. Über die konkurrierenden Zweistufen-Übergänge kann man nichts vorhersagen, da man keine Energieniveaus kennt, die als Zwischenzustände dienen könnten. Existieren aber solche Niveaus — sei es im diskreten Spektrum oder im Kontinuum — und sind die Übergänge dahin weniger extrem verboten, so könnte man

hoffen, Doppelquanten-Übergänge zu finden. Hier macht freilich die dem Übergang nachfolgende Kaskade den experimentellen Nachweis schwierig.

Den Herren J. H. D. JENSEN, B. STECH und J. HEINTZE danken wir herzlich für wertvolle Diskussionen, Herrn HEINTZE insbesondere für die Anregung zu dieser Arbeit. Einer von uns (G. JACOB) dankt außerdem für die Aufnahme im Institut für theoretische Physik und die ihm von den Kollegen erwiesene Gastfreundschaft. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ist J. EICHLER dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und G. JACOB der Brasilianischen Atomenergie-Kommission zu großem Dank verpflichtet.

## Anhang I

### *Abschätzung des $\mathfrak{A}^2$ -Terms*

Es ist zu zeigen, daß man die Matrixelemente von  $H_{\gamma\gamma'}$  in (2) gegenüber den Summentermen vernachlässigen kann, wenn nur  $L + L' = L_0$ . Um das einzusehen, betrachten wir nebeneinander die Ausdrücke

$$\begin{aligned} a &= \langle f | (u_P \cdot u_{P'}) e^{-i(\mathfrak{f} + \mathfrak{f}') \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \\ &= (u_P \cdot u_{P'}) \left\langle f \left| \sum_{L=0}^{\infty} \frac{(-i)^L}{L!} ((\mathfrak{f} + \mathfrak{f}') \cdot \mathbf{r})^L \right| i \right\rangle \end{aligned}$$

und ein beliebiges Glied

$$b_z = \frac{2M}{\hbar(\omega_i - \omega_z - \omega)} \left\langle f \left| u_P \cdot e^{-i\mathfrak{f} \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{p}}{M} \right| z \right\rangle \left\langle z \left| u_{P'} \cdot e^{-i\mathfrak{f}' \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{p}}{M} \right| i \right\rangle$$

aus einer der beiden Summen in (2). Der spinabhängige Anteil der Wechselwirkung ist hierbei weggelassen, da er keinen Einfluß auf die Abschätzung hat. Die beiden Übergänge seien elektrisch, so daß man sich auf den wirbelfreien Anteil des Vektorpotentials beschränken kann. Nach SACHS<sup>7,9</sup> können wir schreiben

$$\begin{aligned} b_z &= \frac{2M}{\hbar(\omega_i - \omega_z - \omega)} \left\langle f \left| \sum_{L=1}^{\infty} \frac{(-i)^{L-1}}{L!} \nabla \{ (u_P \cdot \mathbf{r}) (\mathfrak{f} \cdot \mathbf{r})^{L-1} \} \cdot \frac{\mathbf{p}}{M} \right| z \right\rangle \times \\ &\quad \times \left\langle z \left| \sum_{L=1}^{\infty} \frac{(-i)^{L-1}}{L!} \nabla \{ (u_{P'} \cdot \mathbf{r}) (\mathfrak{f}' \cdot \mathbf{r})^{L-1} \} \cdot \frac{\mathbf{p}}{M} \right| i \right\rangle. \end{aligned}$$

Wir benutzen nun noch die Beziehung

$$\left\langle f \left| \nabla S \cdot \frac{\mathbf{p}}{M} \right| i \right\rangle = -i(\omega_i - \omega_f) \langle f | S | i \rangle, \quad (\text{A1})$$

die aus der Kontinuitätsgleichung folgt, wenn das Matrixelement von  $\hbar \nabla^2 / 2M$  gegen die rechte Seite von (A1) vernachlässigbar ist. Identifizieren wir  $S$  mit  $(u \cdot \mathbf{r}) (\mathfrak{f} \cdot \mathbf{r})^{L-1}$ , so ist diese Bedingung für  $(\hbar \nu) \ll 1$  sehr gut erfüllt, und man erhält  $b_z$  in einer Form, die leicht eine Abschätzung gestattet:

$$\begin{aligned} b_z &= - \frac{2M(\omega_z - \omega_i)(\omega_z - \omega_f)}{\hbar(\omega_z + \omega - \omega_i)} \left\langle f \left| \sum_{L=1}^{\infty} \frac{(-i)^{L-1}}{L!} (u_P \cdot \mathbf{r}) (\mathfrak{f} \cdot \mathbf{r})^{L-1} \right| z \right\rangle \times \\ &\quad \times \left\langle z \left| \sum_{L=1}^{\infty} \frac{(-i)^{L-1}}{L!} (u_{P'} \cdot \mathbf{r}) (\mathfrak{f}' \cdot \mathbf{r})^{L-1} \right| i \right\rangle. \end{aligned}$$

<sup>9</sup> SACHS, R.G., u. N. AUSTERN: Phys. Rev. **81**, 705 (1951).

Für Multipolordnungen  $L$  und  $L'$  ergibt sich die Größenordnung von  $b_z$  zu

$$\begin{aligned} O(b_z) &= \frac{2M(\omega_z - \omega_i)(\omega_z - \omega_f)}{\hbar(\omega_z + \omega - \omega_i)} \cdot R^2 (kR)^{L-1} (k'R)^{L'-1} \\ &\geq 2 \frac{Mc^2}{\hbar\omega} (kR)^L (k'R)^{L'} \frac{\omega_z - \omega_i}{\omega'} \end{aligned}$$

wo  $R$  der Kernradius ist. Demgegenüber hat  $a$  für einen  $EL_0$ -Einquanten-Übergang die Größenordnung

$$O(a) = (kR)^{L_0}.$$

Das bedeutet in der Tat, daß für den allein wichtigen Fall mit  $L + L' = L_0$

$$O\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{\hbar\omega}{Mc^2}$$

ist und mithin der Term  $H_{\gamma\gamma'}$  in (2) vernachlässigt werden darf. Ganz ähnlich läuft die Abschätzung, wenn der Einquanten-Übergang magnetisch ist. Es ist nur zu beachten, daß die Auswahlregeln erst die Potenz  $(kR)^{L_0+1}$  in der Entwicklung von  $a$  zulassen.  $b_z$  muß dafür mit einem Faktor  $\hbar/McR$  multipliziert werden.

Unsere Argumentation gilt unter der Voraussetzung, daß man die Matrixelemente nach dem Einteilchen-Modell abschätzen darf. Sie bricht zusammen, sobald alle Übergänge über Zwischenzustände stark verlangsamt sind. Wenn die Kernmatrixelemente nämlich um den Faktor  $\lambda$  kleiner sind als die Einteilchen-Matrixelemente, dann tritt im Summenterm das Produkt  $\lambda_{fz} \cdot \lambda_{zi}$  auf, während im  $\mathfrak{A}^2$ -Term nur  $\lambda_{fi}$  erscheint. Die  $\lambda$  nehmen für magnetische Übergänge Werte zwischen 1 und 40 an<sup>10</sup>, für  $E2$ - (bzw.  $E4$ ) Übergänge Werte zwischen 0,1 (bzw. 1) und 10. Die  $\lambda$  für  $E3$ -Übergänge streuen von 1 bis 100 und die für  $E1$ -Übergänge niederer Energie von 10 bis  $10^3$ , in vielen Fällen sogar noch weit mehr. Die virtuellen  $E1$ -Übergänge werden allerdings vorzugsweise in hochangeregte Zustände oder in das Kontinuum führen und werden dann nicht mehr stark verlangsamt sein.

In den meisten Fällen wird es sich immer noch rechtfertigen lassen, den  $\mathfrak{A}^2$ -Term zu vernachlässigen. Und auch nur in solchen Fällen kann man hoffen, einen Zweiquanten-Übergang zu beobachten. Das zeigt sofort ein Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeit  $T_A$ , die vom  $\mathfrak{A}^2$ -Term allein herrührt mit der Übergangswahrscheinlichkeit  $T(EL_0)$  oder  $T(ML_0)$  für Einquanten-Emission. Ist der Einquanten-Übergang elektrisch, so treten in  $T_A$  und  $T(EL_0)$  die gleichen radialen Matrixelemente auf und es ist

$$\frac{T_A}{T(EL_0)} \cong \frac{e^2}{\hbar c} \left( \frac{\hbar\omega_0}{Mc^2} \right)^2 \left( \frac{1}{2} \right)^{2L_0+2}.$$

Ist der Einquanten-Übergang dagegen magnetisch und von der Ordnung  $L_0$ , dann ist das Matrixelement von  $H_{\gamma\gamma'}$  einem  $(EL_0+1)$ -Matrixelement proportional. Daher ist das Verhältnis

$$\frac{T_A}{T(ML_0)} \cong \frac{e^2}{\hbar c} (\hbar_0 R)^4 \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{2L_0+2} \left( \frac{\lambda_{fi}(EL_0+1)}{\lambda_{fi}(ML_0)} \right)^2$$

ebenso wie im elektrischen Fall von der Größenordnung  $10^{-10}$ . Die Summe über die Zwischenzustände wird jedoch im allgemeinen zu erheblich größeren Übergangswahrscheinlichkeiten führen (vgl. Abschnitt IVc).

<sup>10</sup> ALBURGER, E.D.: Nuclear Isomerism. Handbuch der Physik, Bd. XLII. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

## Anhang II

## Multipotentwicklung

Zur Berechnung der Winkelkorrelation entwickeln wir den Operator  $H_\nu$  in (3) in der üblichen Weise nach irreduziblen Tensoroperatoren.  $H_\nu$  läßt sich in der Form schreiben<sup>11-13</sup>

$$H_\nu^P(\mathfrak{k}) = \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} D_{MP}^L(\mathfrak{k}) \{ \mathcal{T}_{LM}^m(k) + P \mathcal{T}_{LM}^e(k) \}, \quad (\text{A } 2)$$

worin

$$\mathcal{T}_{LM}^e(k) = (-i)^L \sqrt{2\pi \frac{(L+1)(2L+1)}{L}} \frac{M(\omega_1 - \omega_2)}{\hbar k} \cdot \frac{(\hbar r)^L Y_L^M(\mathfrak{r})}{(2L+1)!!} \quad (\text{A } 3)$$

und

$$\mathcal{T}_{LM}^m(k) = i(-i)^L \pi \sqrt{2L+1} \left\{ \vec{A}_L^M(m) \cdot \nabla - \frac{\mu}{2} k \vec{A}_L^M(e) \cdot \vec{\sigma} \right\} \quad (\text{A } 4)$$

die irreduziblen Tensoroperatoren für elektrische und magnetische Strahlung sind. Die Rotationsmatrizen  $D_{MP}^L(\mathfrak{k})$  sind definiert wie bei ROSE<sup>11</sup>, und die Größen  $\vec{A}_L^M(m)$  und  $\vec{A}_L^M(e)$  sind gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \vec{A}_L^M(m) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{-i}{\sqrt{L(L+1)}} [\mathfrak{r} \times \nabla] j_L(kr) \cdot Y_L^M(\mathfrak{r}) \\ \vec{A}_L^M(e) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k \sqrt{L(L+1)}} \text{rot} [\mathfrak{r} \times \nabla] j_L(kr) Y_L^M(\mathfrak{r}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 5)$$

Bei der Ableitung von (A3) ist von der Gl. (A1) und der asymptotischen Darstellung der sphärischen Bessel-Funktion für kleine Argumente Gebrauch gemacht worden. Die angegebene Form (A3) ist daher nur sinnvoll im Matricelement und gilt in der Grenze  $(\hbar r) \ll 1$ .

Für die Rechnung ist es zweckmäßig, die reduzierten Matricelemente  $\langle j || \mathcal{T}_L^e || j' \rangle$  der Operatoren  $\mathcal{T}_{LM}^e(\tau=c, m)$  einzuführen durch die Definitionsgleichung

$$\langle j m | \mathcal{T}_{LM}^e | j' m' \rangle = \langle j' m' L M | j M \rangle \langle j || \mathcal{T}_{LM}^e || j' \rangle. \quad (\text{A } 6)$$

Verfügt man weiterhin über die Phase der Wellenfunktion so, daß sie mit der reellen Radialfunktion  $R_{nl}$  gegeben ist durch

$$|n l j m\rangle = i^{l+1} R_{nl}(r) \sum_{m'} \langle l m' \frac{1}{2} m - m' j m \rangle Y_l^{m'}(\mathfrak{r}) \cdot \chi_{\frac{1}{2}}^{m-m'},$$

dann sind die durch (A6), (A3) und (A4) definierten reduzierten Matricelemente stets reell.

<sup>11</sup> ROSE, M. E.: Multipole Fields. New York: Wiley 1955.

<sup>12</sup> ROSE, M. E.: Elementary Theory of Angular Momentum. New York: Wiley 1957.

<sup>13</sup> EDMONDS, A. R.: Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton, New Jersey: Princeton University Press 1957.

Das Matricelement für magnetische Strahlung hat mit den Bezeichnungen von ROSE<sup>14</sup> die Gestalt

$$\langle n_2 l_2 j_2 | \mathcal{T}_L^m(k) | n_1 l_1 j_1 \rangle = (-1)^{\frac{1}{2}(l_1 + 3l_2 - L) + j_2} \frac{k(kR)^{L-1}}{(2L+1)!!} \left\{ \frac{1}{2} (2j_1+1)(2L+1) \times \right. \\ \times \left\{ (2l_1+1) \sqrt{(2L+1)(l_1+1)(2l_2+1)} \langle l_2 0 L 0 | l_1+1 0 \rangle W(l_1 l_1 j_2 l_2; \frac{1}{2} L) \times \right. \\ \times W(L L l_1+1 l_1; 1 l_2) + \frac{\mu}{2} (\kappa_1 + \kappa_2 - L) \sqrt{\frac{(L+1)(2l_2+1)}{L}} \times \\ \left. \left. \cdot \langle l_2 0 L 0 | l_1 0 \rangle W(l_1 l_1 j_2 l_2; \frac{1}{2} L) \right\} \right\} M_{21}^{(L-1)}, \quad (\text{A } 7)$$

wo das radiale Matricelement

$$M_{21}^{(L)} = \int_0^\infty R_{n_2 l_2}(r) \left( \frac{r}{R} \right)^L R_{n_1 l_1}(r) r^2 dr$$

ist. Für die Wellenfunktionen eines harmonischen Oszillators kann man das Integral sehr einfach berechnen (vgl. Anhang III). Für den besonders wichtigen Fall  $L = |j_1 - j_2|$  läßt sich (A 7) erheblich vereinfachen. Das Matricelement für magnetische Strahlung wird unter dieser Voraussetzung

$$\langle n_2 l_2 j_2 | \mathcal{T}_L^m(k) | n_1 l_1 j_1 \rangle = G(j_2 L j_1) \left( \mu L - \frac{L}{L+1} \right) \sqrt{\frac{L+1}{2L}} \frac{k(kR)^{L-1}}{(2L+1)!!} M_{21}^{(L-1)}, \quad (\text{A } 8)$$

und das Matricelement für elektrische Strahlung ist stets

$$\langle n_2 l_2 j_2 | \mathcal{T}_L^e(k) | n_1 l_1 j_1 \rangle = G(j_2 L j_1) \frac{M(\omega_1 - \omega_2)}{\hbar k} \sqrt{\frac{L+1}{2L}} \frac{(kR)^L}{(2L+1)!!} M_{21}^{(L)} \quad (\text{A } 9)$$

mit dem gleichen statistischen Faktor

$$G(j_2 L j_1) = (-1)^{\frac{1}{2}(3l_1 + 3l_2 + L) + j_2 - \frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{(2j_1+1)(2l_1+1)(2l_2+1)} \times \right. \\ \left. \times \langle l_1 0 l_2 0 | L 0 \rangle W(l_1 l_1 j_2 l_2; \frac{1}{2} L) \right\} \quad (\text{A } 10)$$

(A 8) und (A 9) sind die von den Einquanten-Übergängen her wohl bekannten Ausdrücke<sup>14, 15</sup>. Die  $G(j_2 L j_1)$  sind nach Betrag und Vorzeichen unabhängig von den  $l_1$  und  $l_2$ . Sie hängen mit den von STECH<sup>14</sup> und MOSZKOWSKI<sup>15</sup> definierten und tabellierten Größen  $\overline{F}^2$  und  $S$  zusammen durch die Relation

$$G^2(j_2 L j_1) = S(j_2, j_1) = \frac{2j_2 + 1}{2} \overline{F}^2(j_1, j_2). \quad (\text{A } 11)$$

Beim Matricelement für elektrische Strahlung ist zu beachten, daß die Energieabhängigkeit durch die Potenz  $\omega^{L-1}$  und nicht durch  $\omega^L$  wie beim Matricelement für magnetische Strahlung bestimmt ist. Denn  $(\omega_1 - \omega_2)$  ist bei Zweiquanten-Übergängen fest und nicht gleich  $\omega$ . Hier besteht ein Unterschied zu den gewöhnlichen Einquanten-Übergängen.

<sup>14</sup> STECH, B.: Z. Naturforsch. 7a, 401 (1952).

<sup>15</sup> MOSZKOWSKI, S.: Phys. Rev. 89, 474 (1953) und in SIEGBAHN: Beta and Gamma Ray Spectroscopy. Amsterdam: North Holland Publ. Company 1955.

## Anhang III

## Radiale Matrixelemente im Oszillatormodell

Die radialen Matrixelemente lassen sich für die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators besonders einfach auswerten.

$$M_{21}^{(L)} = \int_0^\infty R_{n_2 l_2} \left( \frac{r}{R} \right)^L R_{n_1 l_1} r^2 dr. \quad (\text{A } 12)$$

Die Radialfunktionen sind nach TALMI<sup>16</sup>

$$\left. \begin{aligned} R_{nl} &= N_{nl} \cdot r^l e^{-\frac{1}{2}(\alpha r)^2} L_n^{l+\frac{1}{2}}(\alpha^2 r^2) \\ L_n^{l+\frac{1}{2}} &= \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k 2^k \binom{n-1}{k} \frac{(2l+1)!!}{(2l+2k+1)!!} (\alpha r)^{2k} \\ N_{nl}^2 &= \frac{2^{l-n-3} (2l-2n-1)!! \alpha^{2l-3}}{\sqrt{\pi} (n-1)! [(2l+1)!!]^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 13)$$

Die Größe  $\alpha = (M\omega_0/\hbar)^{\frac{1}{2}}$  ist die Oszillatorkonstante,  $n$  gibt die Zahl der Knoten der Wellenfunktion einschließlich des Knotens im Unendlichen. Wir benötigen das Integral mit  $l_1 + l_2 + L$  gerade. Zur allgemeinen Auswertung vertauschen wir die Summationen mit der Integration und führen die verbleibende Doppelsumme auf eine einfache Summe zurück. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} M_{21}^{(L)} &= (-1)^{n_1+1} (\alpha R)^{-L} 2^{\frac{1}{2}(n_1-n_2-L)} \left[ \frac{(2l_2+2n_2-1)!!}{(2l_1'+2n_1'-1)!! (n_1-1)! (n_2-1)!} \times \right. \\ &\times \left. \sum_{\substack{k=n_1-1-\frac{1}{2}(L+l_2-l_1) \\ k \geq 0}}^{n_2-1} (-1)^k \binom{n_2-1}{k} \frac{[k+\frac{1}{2}(L+l_2-l_1)]! (2k+L+l_1+l_2+1)!!}{[k+\frac{1}{2}(L+l_2-l_1)-n_1+1]! (2k+2l_2+1)!!} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 14)$$

Die Summe in (A 14) enthält meist nur ein oder zwei Glieder. Um möglichst wenige Glieder zu bekommen, bezeichnet man zweckmäßigerweise die größere der beiden radialen Quantenzahlen mit  $n_1$ .

Das Integral verschwindet, wenn eine der beiden Beziehungen erfüllt ist:

$$\left. \begin{aligned} n_1 - n_2 &> \frac{1}{2} (L + l_2 - l_1) \\ n_2 - n_1 &> \frac{1}{2} (L + l_1 - l_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 15)$$

Wenn  $n_2, l_1, l_2$  und  $L$  vorgegeben sind, so wird durch (A 15) das größte  $n_1 = n_{1\max}$  bestimmt, das noch ein nichtverschwindendes Radialintegral ergibt. Mit diesem  $n_{1\max}$  bricht im Oszillatormodell die Summation über die Zwischenzustände ab.

<sup>16</sup> TALMI, I.: *Helv. phys. Acta* **25**, 185 (1952).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen

## **Messung von Lumineszenzabklingzeiten anorganischer Leuchtstoffe bei Anregung mit Ionen**

Von

A. SCHARMANN

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. August 1959)

An experimental setup for measuring luminescence-decay-times after excitation by ions is described. The measuring range extends down to about  $10^{-7}$  sec. The decay of luminescence of  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CsJ/Tl}$  and  $\text{NaCl/Ag}$  proved to be exponential and independent of wavelength. Due to high excitation density quenching of luminescence occurs at the beginning of the decay. Hence decay is more rapid as ion mass is increased. Changing ion-energy between 10 and 60 keV shows no measurable influence on decay time. Luminescence of  $\text{ZnS/Cu}$  decreases hyperbolically, decay depending on ion-energy, ion-pulse-duration, and ion-mass. The blue emission band of  $\text{ZnS/Mn}$  shows similar behavior. The orange-colored Mn-emission band of  $\text{ZnS/Mn}$  shows exponential decrease and strong dependence on concentration.

Bei Lumineszenzproblemen geht es meist darum, aus Quantenausbeute, Polarisationsgrad, spektraler Verteilung und Abklingzeit Aussagen über den Anregungs- und Leuchtmechanismus zu machen. Da Abklingzeitmessungen besonders wichtig für derartige Schlußfolgerungen sind, wurden von vielen Seiten Anstrengungen gemacht, geeignete Meßanordnungen zu konstruieren.

Bei allen bisher bekannt gewordenen Apparaturen erfolgte die Lumineszenzerregung mit Licht, mit Elektronen oder mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung, vereinzelt auch mit energiereichen Protonen und Deuteronen. Messungen bei Anregung mit schweren Ionen wurden nicht bekannt. Es war das Ziel dieser Arbeit, eine Anordnung zur Messung von Lumineszenzabklingzeiten bei Anregung mit Ionen verschiedener Masse zu bauen und damit einige charakteristische Leuchtstoffe zu untersuchen.

### **Apparatur**

Die Konstruktion wesentlicher Teile der Apparatur zeigt Fig. 1. Im einzelnen besteht die Anlage aus:

1. einer Ionenquelle,
2. dem Massenmonochromator,
3. der Modulationseinrichtung zur Erzeugung von Rechteckionenimpulsen,

4. der Nachbeschleunigung mit Targethalterung und
5. der Registriereinrichtung, bestehend aus PSEV und Oszillograph.

Als Ionenquelle wird eine Pendelelektronenionenquelle nach HEIL benutzt<sup>1,2,3</sup>. Die Darstellung der Ionenquelle in Fig. 1 ist stark schematisiert. Die Gaszufuhr erfolgt über ein Nadelventil. Von dort gelangt der Gasstrom in die Anode der Ionenquelle, die aus einem flachen Kasten besteht, bei dem zwei gegenüberliegende Seiten offen geblieben sind. Vor den beiden Öffnungen liegt je eine Wolframdrahtkathode ( $H$ ).

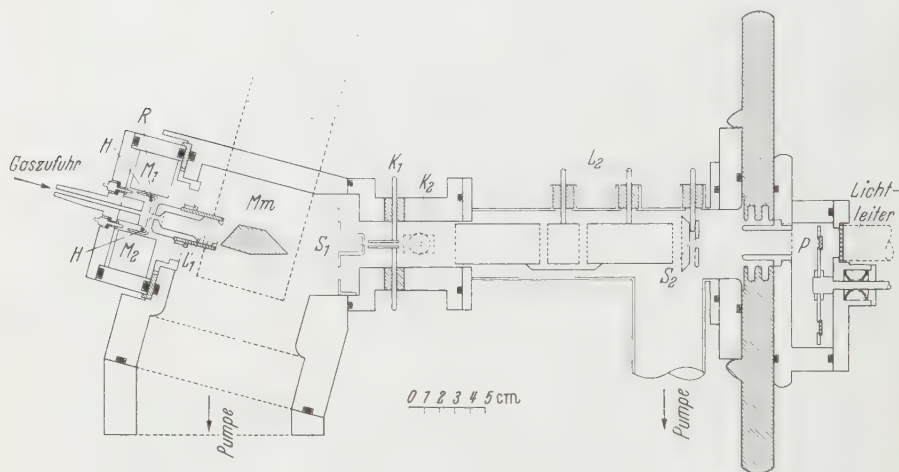


Fig. 1. Apparatur

Hinter den Kathoden befinden sich gegen die Kathode negativ vorgespannte Bleche, die Reflexionselektroden ( $R$ ). Bei der vorliegenden Anordnung waren die beiden Reflexionselektroden in einem Blech vereinigt, das die ganze Anode überdeckt. Durch diese Anordnung werden sonst leicht auftretende Gasentladungen verhindert. Zur Bündelung und Verlängerung der Weglänge der Elektronen im Stoßraum dienen die beiden Permanentmagnete  $M_1$  und  $M_2$ , die über den eisernen Ionenquellenmantel magnetischen Schluß haben. Sie erzeugen im Raum zwischen den beiden Kathoden ein Feld von 400 Gauß.

Die Spannungsversorgung der Ionenquelle erfolgt über zehn in der Bodenplatte eingelassene isolierte Durchführungen. Die Anodenspannung beträgt 200 bis 300 V, der Anodenstrom etwa 1 mA. Die Reflexionselektrode hat eine Spannung von etwa  $-10$  V gegen Kathode.

<sup>1</sup> HEIL, H.: Z. Physik **120**, 212 (1943).

<sup>2</sup> ARDENNE, M. v.: Phys. Z. **43**, 92 (1942).

<sup>3</sup> VOSS, G. A.: Gießen 1957 (unveröffentlicht).

Die Absaugung der Ionen erfolgt durch ein Loch von 3 mm im Anodenkasten. Die Saugspannung betrug stets 2 kV. Die Absaug-elektrode stellt gleichzeitig den Eintrittsspalt des auf Erdpotential liegenden Massenmonochromators  $Mm$  dar. Sie ist außerdem als 3-Elektrodenlinse ( $L_1$ ) zur Parallelisierung des Ionenstrahls ausgebildet. Die beiden äußeren Elektroden liegen auf Erdpotential, während die Mittelelektrode beinahe auf Ionenquellenpotential liegt (1300 bis 1400 V).

Der Massenmonochromator besitzt einen Ablenkwinkel von  $14,5^\circ$ . Der Austrittsspalt hat eine Größe von  $1 \times 5$  mm. Die Sättigungsfeldstärke zwischen den beiden Polschuhen (Abstand 5 mm) beträgt etwa 14 kGauß, das Auflösungsvermögen  $M/\lambda M$  des Massenmonochromators etwa 10 bis 15. Höhere Auflösungen lassen sich natürlich unter Verwendung kleinerer Blenden erreichen, doch wurde im Hinblick auf die Intensität des Ionenstrahls hiervon Abstand genommen, da es hier bei Verwendung reiner Gase in der Ionenquelle im wesentlichen nur darauf ankommt, die einfach von den mehrfach geladenen Ionen zu trennen.

An den Massenmonochromator schließt sich die Modulationseinrichtung an. Mit Hilfe der 3-Elektrodenlinse  $L_2$  wird der Austrittsspalt des Massenmonochromators  $S_1$  auf den Spalt  $S_2$  abgebildet. Genau wie bei  $L_1$  liegen auch hier die beiden äußeren Elektroden auf Erdpotential, die Mittelelektrode hat eine Spannung von etwa  $-1500$  V. Der Kondensator  $K_2$  dient nur zur horizontalen Verschiebung und damit optimalen Abbildung des Ionenstrahls auf  $S_2$ . Ohne Spannung an Kondensator  $K_1$  geht der Ionenstrahl durch  $S_2$  durch, wird dagegen an  $K_1$  ein Rechteckspannungsimpuls gelegt, wird der Strahl ausgelenkt. Als Generator wird ein Nagard-Impulsgenerator Typ 5001 mit einer Ausgangsspannung von max.  $\pm 50$  V verwendet. Da der Generator Impulse einer Länge von  $0,2 \mu\text{sec}$  bis zu 2 sec und Impulsfolgefrequenzen von 0,1 bis zu  $10^6$  Hz liefert, lassen sich Rechteckionenimpulse jeder hier gewünschten Länge und Häufigkeit herstellen.

Hinter  $S_2$  findet die Nachbeschleunigung statt.  $S_2$  besitzt zum Schutz gegen Überschläge noch eine Schutzelektrode. Als Isolierung zwischen dem Modulationsteil und der auf Hochspannung liegenden Probenhalterung dient eine 2 cm dicke Trovidurscheibe von 30 cm Durchmesser. Die Hochspannungselektrode ist aus hochglanzpoliertem Stahl hergestellt, da bei Aluminiumelektroden leicht Überschläge auftraten. Als Hochspannungserzeuger dient eine Hochspannungsanlage der Firma AEG/Zeiss mit einer maximalen Ausgangsspannung von 66 kV.

Die Leuchtstoffpräparate befinden sich auf einer drehbaren Scheibe, die insgesamt 12 Proben aufnehmen kann. Die Leuchtstoffe werden,

soweit sie nicht schon feinpulvrig vorliegen, in einem Achatmörser zerrieben und mit reinstem Äthylalkohol auf kleine, leitfähig gemachte Glasscheibchen von 8 mm Durchmesser aufsedimentiert. Die Leuchtstoffschichten waren etwa 0,01 bis 0,02 mm dick. Für die Untersuchungen an CsJ/Tl und NaCl/Ag werden dünne Kristallplättchen verwendet. Grundsätzlich wird in Durchlicht beobachtet. Hinter dem Präparat befindet sich ein Glasfenster, an das sich wegen Überschlagsgefahr zwischen dem auf Hochspannung liegenden Target und dem auf Erdpotential liegenden PSEV und zur Verbesserung der Lichtstärke der

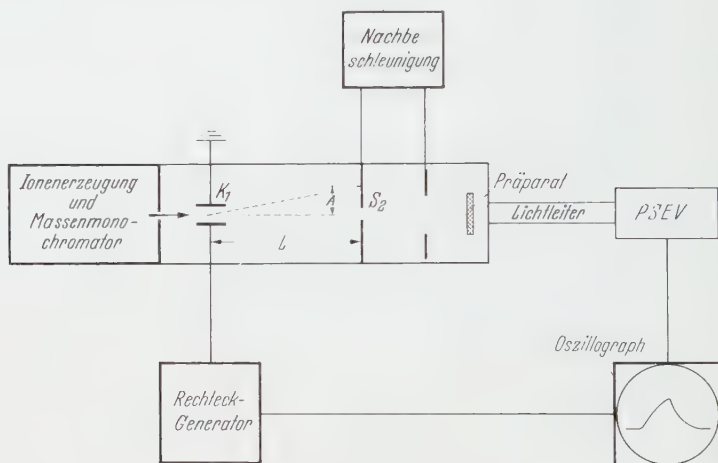


Fig. 2. Blockschaltbild der Meßanordnung

Apparatur ein Lichtleiter aus Plexiglas von 30 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser anschließt. Der Verlauf der Lumineszenz wird mit einem PSEV vom Typ RCA 6810 gemessen, als Oszillograph dient ein TEKTRONIX Typ 545 mit einem Doppelstrahleinsatz 53/54 C. Fig. 2 zeigt ein Blockschaltbild der gesamten Anordnung.

Da die zu messenden Abklingzeiten in der Größenordnung von  $1 \mu\text{sec}$  liegen, darf die Flankensteilheit des Rechteckionenimpulses höchstens etwa  $10^{-7} \text{ sec}$  betragen. Während der Meßbereich der Apparatur nach langen Zeiten hin nicht begrenzt ist, kann auf die untere Meßgrenze von Einfluß sein:

1. die Anstiegszeit des Impulsgenerators,
2. die Laufzeit der Ionen im Ablenkkondensator,
3. die Laufzeitverbreiterung im PSEV,
4. die Zeitkonstante der RC-Glieder hinter dem PSEV und
5. die Einschwingzeit des Oszillographenverstärkers.

Die Laufzeitverbreiterung im PSEV ist von der Größenordnung  $10^{-8}$  sec. Die RC-Zeit der Glieder hinter dem PSEV beträgt bei einem Arbeitswiderstand von 2 k $\Omega$  und einer Kabelkapazität von maximal 50 pF höchstens 0,1  $\mu$ sec. Durch Verringerung des Arbeitswiderstandes auf 200  $\Omega$  kann diese RC-Zeit leicht um eine Größenordnung herabgesetzt werden. Die Einschwingzeit des Oszillographenverstärkers beträgt bei einer oberen Frequenzgrenze von 24 MHz auch nur etwa  $10^{-8}$  sec.

Die Flankensteilheit des Ionenimpulses ist — bei Vernachlässigung der Anstiegszeit des Rechteckspannungsimpulses — durch die Geschwindigkeit gegeben, mit der der Ionenstrahl in die Blende hinein- oder herausgelenkt wird.

Die Auslenkung  $A$  eines Strahls einfach geladener Ionen ist gegeben durch:

$$A = \frac{1}{2} \frac{L \cdot U_k \cdot l}{d \cdot U_b} \quad (1)$$

Hierbei ist  $U_k$  die Ablenkspannung am Kondensator,  $U_b$  die Saugspannung von 2 kV,  $d=0,4$  cm der Abstand und  $l=2$  cm die Länge der Platten des Ablenkcondensators.  $A$  ist unabhängig von der Ionenmasse und in unserem Fall = 1,2 cm.

Die Zeit, in der der Ionenstrahl die Strecke  $A$  überstreicht, ist gleich der Laufzeit der Ionen im Plattenkondensator  $K_1$ :

$$T = c \cdot l \cdot \sqrt{\frac{M}{U_b}} \quad \begin{array}{l} M = \text{Ionenmasse (Massenzahl)}, \\ c = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ [V}^{1/2} \text{ sec cm}^{-1}]. \end{array} \quad (2)$$

Ist  $m$  die Breite des Ionenstrahlbündels ( $m$  und Breite von  $S_2$  sind gleich groß), so ist die Anstiegszeit des Ionenimpulses gegeben durch:

$$s = \frac{m}{A} \cdot T = \frac{2 \cdot m \cdot c \cdot d \cdot \sqrt{M \cdot U_b}}{L \cdot U_k} \quad (3)$$

$s$  beträgt für  $m=2$  mm,  $U_b=2$  kV,  $U_k=50$  V und  $L=20$  cm (Fig. 2) für  $H_2^+$ -Ionen  $10^{-8}$  sec, für  $A^+$ -Ionen  $6 \cdot 10^{-8}$  sec und für  $X^+$ -Ionen  $10^{-7}$  sec. Die Hauptursache für die Abfallzeit von  $2 \cdot 10^{-7}$  sec des Ionenimpulses dürfte deshalb in der zu kleinen Flankensteilheit des 50 V-Spannungsimpulses des Rechteckgenerators, die bei einer Belastung von 10 pF etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  sec beträgt, liegen.

Um größere Flankensteilheiten zu erreichen, wurde zur Messung von Abklingzeiten  $< 10^{-6}$  sec als Impulserzeuger der gleiche Impulsgenerator vom Typ NAGARD 5001 verwendet, doch diesmal mit einer Ausgangsspannung von 5 V. Bei dieser Ausgangsspannung beträgt die Flankensteilheit  $3 \cdot 10^{-8}$  sec. Dieser Impuls wurde mit einem Kettenverstärker vom Typ SKL 214B mit einer Bandbreite von 100 MHz verstärkt.

Man erhielt damit 60 V-Rechteckimpulse mit einer Flankensteilheit von  $3 \cdot 10^{-8}$  sec.

Die Flankensteilheit des Ionenimpulses wurde mit Hilfe eines schnell abklingenden Leuchtstoffes gemessen. Benutzt wurde p-Terphenyl, das nach Angabe von JANSEN<sup>4</sup> bei Anregung mit Elektronen eine Abklingzeit von  $5 \cdot 10^{-9}$  sec besitzt und das den Ionenimpuls nur wenig verzerrt wiedergibt, da die Abklingzeit bei Ionenanregung nicht viel anders sein dürfte. Fig. 3 zeigt den Lumineszenzverlauf von p-Terphenyl bei Anregung mit 60 kV- $H_2^+$ -Ionen.

Der flache Ausläufer des Lumineszenzverlaufes dürfte allerdings durch das Nachleuchten des p-Terphenyls verursacht sein. Unter Berücksichtigung dieses Nachleuchtens kann man eine Flankensteilheit (Zeitdauer des Intensitätsabfalls von 90% auf 10%) von  $4 \cdot 10^{-8}$  sec

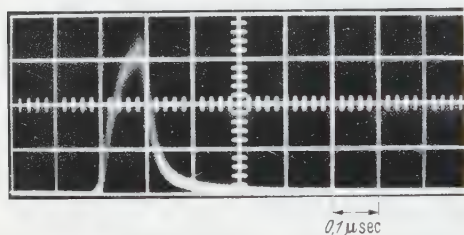


Fig. 3. Verlauf eines 60 keV- $H_2^+$ -Ionenimpulses, gemessen mit Hilfe der Lumineszenz von p-Terphenyl

bestimmen. Die gleichen Messungen ergaben für  $Ne^+$ -Ionen Flankensteilheiten von  $8 \cdot 10^{-8}$  sec und für  $A^+$ -Ionen  $10 \cdot 10^{-8}$  sec.

Die Abnahme der Flankensteilheit bei steigender Ionenmasse folgt aus Gl. (3) und rührt von der steigenden Laufzeit der Ionen durch den Ablenkkondensator her.

Um derart schnelle Intensitätsänderungen mit dem PSEV und dem Oszillographen noch registrieren zu können, darf die RC-Zeit der Glieder hinter dem PSEV ( $R$  = Arbeitswiderstand;  $C$  = Eingangskapazität des Oszillographen 10 pF + Kabelkapazität 30 pF + Ausgangskapazität des PSEV 10 pF = 50 pF) höchstens  $10^{-8}$  sec betragen. Bei einer so vorgegebenen Kapazität von 50 pF muß  $R \leq 200 \Omega$  sein. Bei den folgenden Messungen wurde  $R$  immer so gewählt, daß die RC-Zeit ungefähr eine Zehnerpotenz kleiner als die Abklingzeit des zu untersuchenden Leuchtstoffes war.

Ein Nachteil der Apparatur ist, daß die Probenhalterung auf Hochspannung liegt. Deshalb konnten die auf das Target auffallenden Ionenströme, die ohne Modulation immer zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-7}$  A betrugen, nicht exakt bestimmt werden. Alle Untersuchungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

### Messungen

Bei den anorganischen Leuchtstoffen unterscheidet man zwei Hauptgruppen, Leuchtstoffe mit exponentiellem und Leuchtstoffe mit hyper-

<sup>4</sup> JANSEN, H. G.: Diplomarbeit Gießen 1954.

bolischem Abklingen der Lumineszenz. Bei exponentiellem Abklingen gilt für die Lumineszenzintensität nach Abschalten der Erregung

$$I = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (4)$$

$\tau$  ist die Abklingzeit. Bei hyperbolischem Abklingen läßt sich der Verlauf der Lumineszenzintensität beschreiben durch die Gleichung

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^p} \quad (5)$$

Die Abklingung ist charakterisiert durch  $a$  und den Hyperbelexponenten  $p$ .  $1/a$  ist ein Maß für die Schnelligkeit des Abklingens, hängt allerdings außer von der Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen im Leitfähigkeitsband mit leeren Aktivatoren von  $I_0$  und damit von der Anregungsintensität ab. Oft wird auch im Falle hyperbolischen Abklingens als Abklingzeit die Zeit angegeben, zu der die Lumineszenzintensität nach Aufhören der Erregung auf den  $e$ -ten Teil abgeklungen ist<sup>5</sup>.

Zur Auswertung der Messungen wurden die oszillographierten Abklingkurven fotografiert und dann auf Millimeterpapier übertragen. Zum Falle exponentiellen Abklingens wurde  $I_0/I$  logarithmisch als Funktion der Zeit aufgetragen und aus dem Anstieg der Kurve die Abklingzeit bestimmt. Die Auswertung im Falle hyperbolischen Abklingens erfolgte nach einem Vorschlag von SCHÄFER<sup>6</sup>, die einfacher als das von GOBRECHT u. Mitarb. angegebene Verfahren ist<sup>7</sup>. Bildet man von Gl. (5) den Quotienten  $I/\dot{I}$  dann ergibt sich

$$\frac{I}{dI/dt} = -\frac{1}{p} \cdot t - \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{p}. \quad (6)$$

Durch Anlegen der Tangente an die Kurve  $I/I_0 = f(t)$  läßt sich  $I/(dI/dt)$  und damit  $a$  und  $p$  bestimmen.

#### a) Messungen an Wolframaten

Die Wolframate sind typische Vertreter exponentiellen Lumineszenzabklingens. Man nimmt an, daß für die Lumineszenz das  $\text{WO}_4$ -Ion verantwortlich ist<sup>8</sup>. Für unsere Messungen standen  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  zur Verfügung, die bis auf  $\text{CaWO}_4$ , das uns vom Leuchtstoffwerk Heidelberg überlassen wurde, selbst hergestellt wurden<sup>9</sup>.

<sup>5</sup> SCHLEEDE, A.: Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges. **7**, 194 (1958).

<sup>6</sup> SCHÄFER, V.: Diplomarbeit Gießen 1956.

<sup>7</sup> GOBRECHT, H., D. HAHN u. H. DAMMANN: Z. Physik **132**, 239 (1952).

<sup>8</sup> RANDALL, J.T.: Trans. Faraday Soc. **35**, 2 (1939).

<sup>9</sup> GRASSER, R.: Diplomarbeit Gießen 1959.

Charakteristische Abklingkurven von  $\text{CdWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen verschiedener Masse zeigt Fig. 4. Mit wachsender Ionenmasse nimmt die Lumineszenzausbeute ab, und daher kommen die statistischen Schwankungen mehr ins Spiel. Man sieht dies deutlich an der wachsenden Unschärfe der Kurven. Damit nimmt natürlich auch die Meßgenauigkeit ab. Die Meßergebnisse faßt Fig. 5 zusammen. Aufgetragen

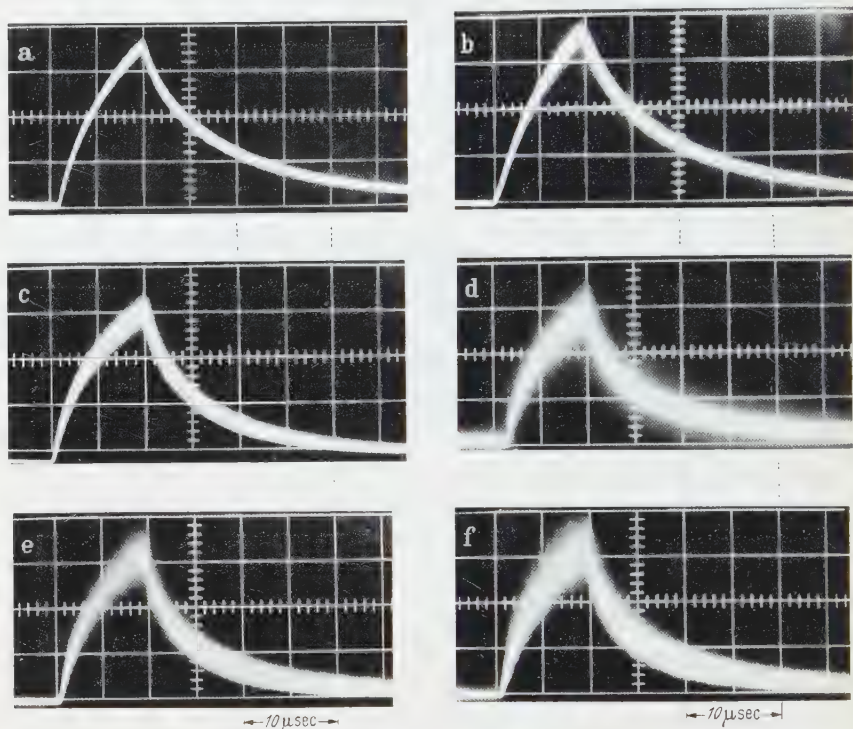


Fig. 4 a—f. Abklingkurven von  $\text{CdWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen. a:  $\text{H}_2^+$ , b:  $\text{He}^+$ , c:  $\text{Ne}^+$ , d:  $\text{Ar}^+$ , e:  $\text{Kr}^+$ , f:  $\text{Xe}^+$

ist die Zeit, nach der die Lumineszenz auf den  $e$ -ten Teil abgeklungen ist ( $\tau_{1/e}$ ). Mit wachsender Ionenmasse nimmt  $\tau_{1/e}$  ab. Variation der Ionenenergie zwischen 10 und 60 keV gab innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung der Werte.

Die Auswertung einzelner Abklingkurven ist in den Fig. 6 bis 9 wiedergegeben. Alle vier Figuren zeigen, daß — abgesehen vom Anfang — die Meßpunkte gut auf einer Geraden liegen, die Abklingung also exponentiell erfolgt. Der nichtlineare Teil am Anfang der Kurven wird durch die von den anregenden Ionen erzeugte hohe Anregungsdichte hervorgerufen. Aus dem geraden Teil der Kurve läßt sich eine Abklingzeit  $\tau_G$  bestimmen, die sich mit wachsender Ionenmasse nur wenig

ändert. Die Abnahme von  $\tau_{1/e}$  (Fig. 5) mit wachsender Ionenmasse ist eine Folge der unterschiedlichen Anregungsdichten.

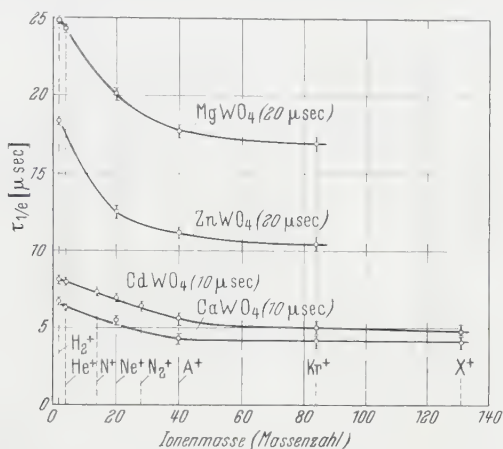


Fig. 5.  $\tau_{1/e}$  für verschiedene Wolframate bei Anregung mit 60 keV-Ionen verschiedener Masse (Impulsdauer in Klammer)

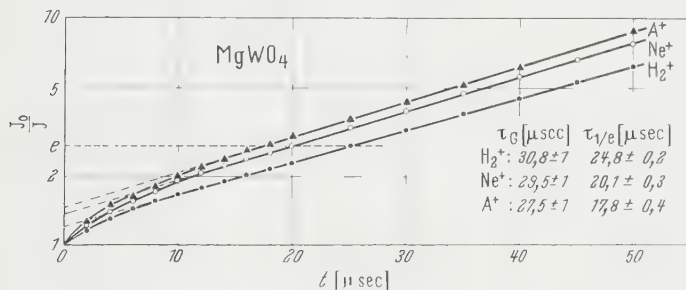


Fig. 6.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für  $\text{MgWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen (einfachlogarithmische Darstellung)

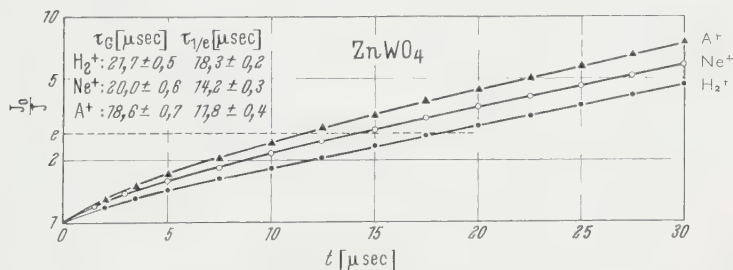


Fig. 7.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für  $\text{ZnWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen (einfachlogarithmische Darstellung)

$\tau_{1/e}$  hängt für konstante Ionenmasse und -energie außerdem von der Impulsdauer ab (Fig. 10). Die Zunahme von  $\tau_{1/e}$  mit wachsender Impulsdauer rührt davon her, daß sich das Abklingen des Lichtimpulses

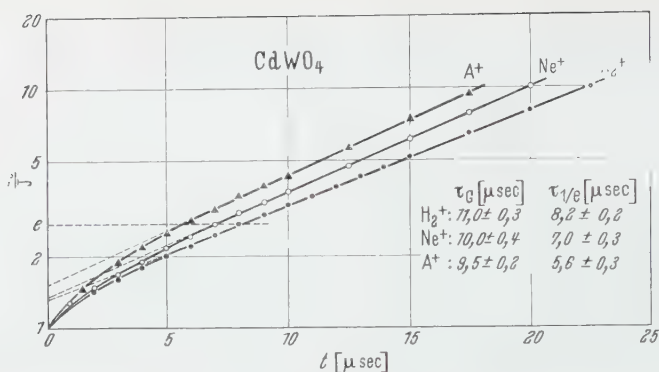


Fig. 8.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für  $\text{CdWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen (einfachlogarithmische Darstellung)

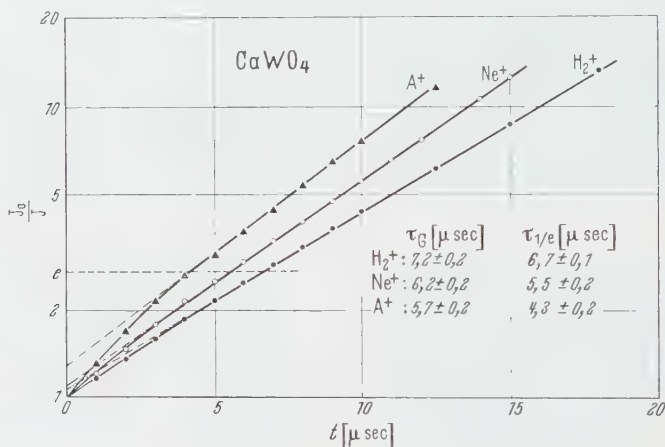


Fig. 9.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für  $\text{CaWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV-Ionen (einfachlogarithmische Darstellung)

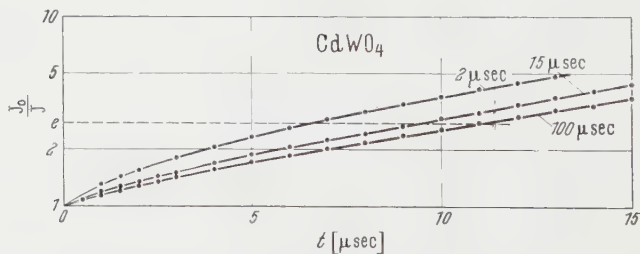


Fig. 10.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für  $\text{CdWO}_4$  bei Anregung mit 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen (Impulsdauer als Parameter)

aus dem Abklingen aller von den einzelnen Ionen erzeugten Lumineszenzimpulse zusammensetzt. Wäre das Abklingen der Einzelimpulse rein

exponentiell, würde auch der Gesamtimpuls exponentiell und mit der für den Einzelimpuls charakteristischen Abklingzeit abfallen. Mit wachsender Impulsdauer überlagern sich dem Abklingen der zuletzt anregenden Ionen immer größere Anteile des exponentiellen Abfalls der zeitlich früheren Ionen. Daher wird mit wachsender Impulsdauer das Verhältnis des exponentiellen Anteiles des Abklingens zum nicht-exponentiellen immer mehr zu Gunsten des ersteren verschoben.

Abklingzeitmessungen anderer Autoren an Wolframaten streuen zum Teil stark. So fanden BRIL und KLASENS<sup>10</sup> bei Anregung mit Elektronen für  $\text{CaWO}_4$  eine Abklingzeit von  $5 \mu\text{sec}$ , GOBRECHT u. Mitarb.<sup>7</sup> (25 keV-Elektronen)  $\tau = 25 \mu\text{sec}$ , SCHLEEDE<sup>5</sup> (Elektronen)  $\tau = 10 \mu\text{sec}$ . In der Arbeit von SCHLEEDE sind außerdem Autoren zitiert, die für Elektronenanregung Werte zwischen 0,5 und  $1,6 \mu\text{sec}$  fanden. KALLMANN und BRUCKER<sup>11</sup> fanden für  $\text{CaWO}_4$  bei Anregung mit  $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen  $\tau = 3,1 \mu\text{sec}$  und für  $\text{Sr } 90\text{-}\beta$ -Teilchen  $\tau = 3,2 \mu\text{sec}$ .

Für  $\text{CdWO}_4$  geben BRIL und KLASENS bei Anregung mit Elektronen einen Wert von  $3 \mu\text{sec}$  an. In der Literatur finden sich ferner<sup>12</sup> ohne Angabe der Anregungsart für  $\text{CaWO}_4$   $\tau = 4 \mu\text{sec}$  und für  $\text{CdWO}_4$   $\tau = 6 \mu\text{sec}$ .

#### *b) Messungen an CsJ/Tl und NaCl/Ag*

Auch CsJ/Tl und NaCl/Ag besitzen eine exponentiell abklingende Lumineszenz. Der CsJ/Tl-Kristall war aus einer Schmelze gezogen worden, die etwa 0,01 Gewicht-% Tl enthielt. Das entspricht einem Gehalt zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  g-Atom Tl/Mol CsJ.

Für 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen wurde gemessen  $\tau_G = 0,88 \pm 0,05 \mu\text{sec}$  und  $\tau_{1/e} = 0,80 \pm 0,01 \mu\text{sec}$ . Mit wachsender Ionenmasse nimmt  $\tau_{1/e}$  ab. Für 60 keV- $\text{A}^+$ -Ionen ist  $\tau_{1/e} = 0,65 \mu\text{sec}$ .

Die Messungen sind in Übereinstimmung mit Messungen von VAN SCIVER und HOFSTADTER ( $\tau = 1,1 \mu\text{sec}$ )<sup>13</sup>, BONANOMI und ROSSEL ( $\tau = 0,6 \mu\text{sec}$  bei Anregung mit  $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen)<sup>14</sup>, KNOEPFEL u. Mitarb. ( $\tau = 0,55 \mu\text{sec}$   $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen)<sup>15,16</sup> und STOREY u. Mitarb.<sup>17</sup> mit etwa denselben Werten bei Anregung mit Elektronen, Protonen und  $\alpha$ -Teilchen.

<sup>10</sup> BRIL, A., u. H. A. KLASENS: Philips Res. Rep. **7**, 421 (1952).

<sup>11</sup> KALLMANN, H., u. G. J. BRUCKER: Phys. Rev. **108**, 1122 (1957).

<sup>12</sup> MOTT, W. R., u. R. B. SUTTON: Handbuch der Physik, Bd. XLV. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

<sup>13</sup> SCIVER, W. VAN, u. R. HOFSTADTER: Phys. Rev. **84**, 1062 (1951).

<sup>14</sup> BONANOMI, I., u. I. ROSSEL: Helv. phys. Acta **25**, 725 (1952).

<sup>15</sup> KNOEPFEL, H., E. LOEPPE u. P. STOLL: Helv. phys. Acta **29**, 241 (1956).

<sup>16</sup> KNOEPFEL, H., E. LOEPPE u. P. STOLL: Z. Naturforsch. **12a**, 348 (1957).

<sup>17</sup> STORY, R. S., W. JACK u. A. WARD: Proc. Phys. Soc. Lond. **72**, 1 (1958).

Außerdem wurden auch Messungen an NaCl/Ag durchgeführt. Die Kristalle waren 0,1 mm dick. Für NaCl/Ag (3,7 Gewichts-%) ergibt sich bei Anregung mit 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen eine Abklingzeit  $\tau_{1/e} = 6,0 \pm 0,2 \mu\text{sec}$ , für NaCl/Ag (1,2 Gewichts-%)  $\tau_{1/e} = 5,8 \pm 0,2 \mu\text{sec}$ .

### c) Messungen an ZnS/Cu

ZnS/Cu ist ein Leuchtstoff mit typischem hyperbolischem Abklingen. Das untersuchte Präparat ZnS/Cu ( $10^{-4}$  g-Atome Cu/Mol ZnS) wurden vom Leuchtstoffwerk Heidelberg zur Verfügung gestellt. Bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlängen 3100 und 3600 Å luminesziert der

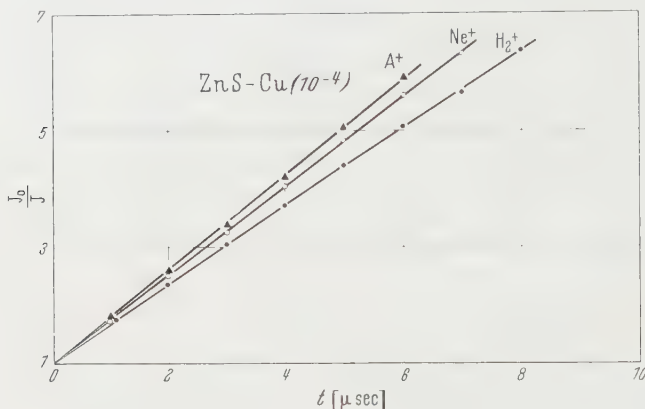


Fig. 11.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für ZnS/Cu ( $10^{-4}$ ) bei Anregung mit 60 keV-Ionen verschiedener Masse

Leuchtstoff grün. Das Maximum der Emission liegt bei 5200 Å; außerdem erscheint im kurzwelligen Ausläufer der grünen Emission eine schwächere zweite Bande mit blauer Lumineszenz (Maximum bei etwa 4500 bis 4600 Å).

Die Meßergebnisse für die Anregung mit 60 keV-Ionen verschiedener Masse zeigt Fig. 11. Aufgetragen ist die reziproke relative Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit. Diese Darstellung wurde gewählt, nachdem festgestellt worden war, daß im vorliegenden Falle  $p=1$  ist. Für  $p=1$  ist  $1/a$  die Zeit, bei der die Lumineszenz nach Aufhören der Anregung auf die Hälfte abgesunken ist ( $\tau_{1/2}$ ). Wie Fig. 11 zeigt, fällt auch hier infolge der höheren Anregungsdichte die Lumineszenz mit zunehmender Ionenmasse schneller ab. Für  $\tau_{1/2}$  ergeben sich für 60 keV-Ionen folgende Werte  $\text{H}_2^+$ :  $1,50 \pm 0,1 \mu\text{sec}$ ,  $\text{Ne}^+$ :  $1,25 \pm 0,1 \mu\text{sec}$ .  $\text{A}^+$ :  $1,20 \pm 0,1 \mu\text{sec}$ .

Die Abklingung der Lumineszenz von ZnS/Cu ist ferner abhängig von der Dauer der anregenden Ionenimpulse und von dem zur Messung

gelangenden Spektralbereich. Diese Effekte wurden in einer anderen Arbeit ausführlich behandelt<sup>18</sup>. Ungeklärt ist bisher die Abnahme von  $\tau_{1/2}$  mit steigender Ionenenergie.

#### d) Messungen an ZnS/Mn

ZnS/Mn gehört zu den Leuchtstoffen, deren Grundsubstanz Lumineszenz mit hyperbolischem Abklingen zeigt, deren durch die Aktivatoren bedingte Lumineszenz jedoch exponentiell abklingt. Die Lumineszenz des Mn-Ions ist orangefarben, die des ZnS/S blau. Die Emissionsmaxima liegen bei 5750 und 4700 Å. Das ZnS/Mn wurde durch halb-

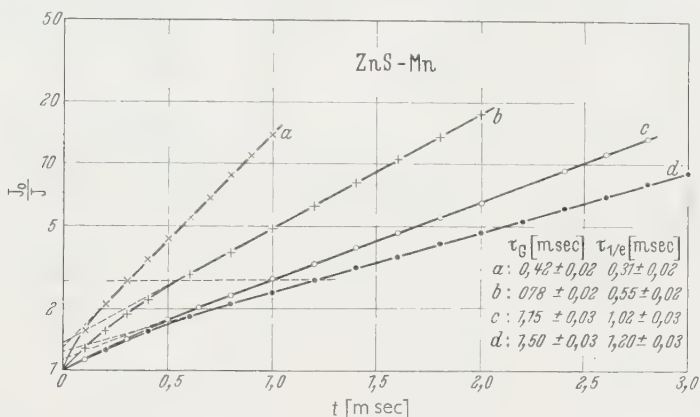


Fig. 12.  $I_0/I$  als Funktion der Zeit für die  $Mn^{2+}$ -Bande von ZnS/Mn bei Anregung mit 60 keV- $H_2^+$ -Ionen (einfach-logarithmische Darstellung). a:  $2 \cdot 10^{-2}$ , b:  $10^{-2}$ , c:  $5 \cdot 10^{-3}$ , d:  $10^{-3}$  (g-Atome Mn/Mol ZnS)

stündiges Glühen von ZnS und  $MnSO_4$  bei 1100 °C hergestellt<sup>19</sup>. Untersucht wurde eine ganze Reihe von Präparaten mit wachsendem Mn-Gehalt.

Untersuchungen der blauen, hyperbolisch abklingenden Lumineszenz von ZnS/Mn ( $10^{-4}$  g-Atom Mn/Mol ZnS) gaben auch hier einen Hyperbelexponenten  $p=1$ . Für  $\tau_{1/2}$  ergaben sich die folgenden Werte  $H_2^+$ :  $\tau_{1/2}=1,8 \pm 0,1$   $\mu$ sec;  $Ne^+$ :  $\tau_{1/2}=1,6 \pm 0,1$   $\mu$ sec;  $A^+$ :  $\tau_{1/2}=1,5 \pm 0,1$   $\mu$ sec. Auch hier wird die Abklingung mit wachsender Ionenmasse rascher.

Die Abklingung der Mn-Emission ist exponentiell (Fig. 12). Die Abklingzeit nimmt mit wachsender Konzentration ab. Die Abklingzeiten bei Anregung mit anderen Ionen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit bei den für  $H_2^+$ -Ionen angegebenen Werten.

Bei Anregung mit UV-Licht tritt von Konzentrationen oberhalb  $5 \cdot 10^{-3}$  g-Atome Mn/Mol ZnS die blaue Emission stark hinter der

<sup>18</sup> HÄRDTL, K.H.: Diss. Gießen 1959. — Z. Physik **157**, 316 (1959).

<sup>19</sup> SCHWAGER, E.A., u. A. FISCHER: Z. Physik **149**, 345 (1957).

gelben zurück. Bei Anregung mit Ionenimpulsfolgen wird die blaue Emission bevorzugt, allerdings wird sie im Gegensatz zu der orange-farbenen  $\text{Mn}^{2+}$ -Emission stark durch Ionenbestrahlung zerstört. Da die Abklingzeit der Lumineszenzbande des Mn-Aktivators um rund drei Größenordnungen größer ist als die Abklingzeit der blauen ZnS/S-Bande, ist klar, daß bei Anregung mit kurzen Impulsen die Mn-Emission praktisch nicht angeregt wird.

### Diskussion der Meßergebnisse

Regt man Leuchtstoffe mit Ionen von Energien zwischen 10 und 60 keV an, so bleibt die Anregung auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt, denn Ionen dieser Energie dringen nur größenordnungsmäßig  $1\ \mu$  in den Leuchtstoff ein.

Die Ionen bilden im Leuchtstoff einen Anregungskanal, dessen Länge durch die Ionenenergie und die Ionenmasse gegeben ist. Der mittlere Durchmesser dieses Kanals ist sicher nicht größer als  $10^{-6}\text{ cm}^{20}$ . Bei einem Ionenstrom von  $10^{-7}\text{ A}$  und einer Impulsdauer von  $10\ \mu\text{sec}$  besitzt ein Ionenimpuls  $10^6$  Teilchen. Das heißt, daß sich bei einer bestrahlten Fläche von 5 bis  $10\text{ mm}^2$  die von den einzelnen Ionen erzeugten Anregungskanäle nicht überschneiden. Das gilt auch dann noch, wenn der Ionenimpuls 10 msec lang ist.

Mit wachsender Anregungsdichte werden strahlungslose Übergänge angeregter Zustände begünstigt<sup>21</sup>, d.h. es tritt eine Löschung der Lumineszenz auf. Dafür spricht auch die starke Abnahme der Lichtausbeute. Mit dieser Löschung ist eine Abnahme der Lumineszenzabklingzeit verbunden. 60 keV-Ionen haben unabhängig von ihrer Masse dieselbe Energie, während die Eindringtiefe mit wachsender Ionenmasse abnimmt. Mit der Eindringtiefe wird natürlich auch die Anregungsdichte bei Variation der Ionenmassen zwischen 2 ( $\text{H}_2^+$ ) und 131 ( $\text{X}^+$ ) um etwa den Faktor 60 geändert. Eine Änderung der Beschleunigungsspannung zwischen 10 und 60 kV fällt dagegen nicht ins Gewicht. Damit wird verständlich, warum deutliche Änderungen des Abklingens bei Änderung der Ionenmasse, nicht aber — abgesehen von ZnS/Cu — bei Änderung der Ionenenergie zwischen 10 und 60 keV gefunden wurden.

Die Änderung der aus dem exponentiell abklingenden Bereich bestimmten Abklingzeit  $\tau_G$  bei den Wolframaten mit wachsender Ionenmasse beruht mit großer Wahrscheinlichkeit auf der Temperaturabhängigkeit der Wolframatlumineszenz.

<sup>20</sup> SMIDT, D.: Ann. Phys. **15**, 325 (1955).

<sup>21</sup> WRIGHT, G. T.: Phys. Rev. **91**, 1282 (1953).

Die Lumineszenz von ZnS/Cu (und die blaue Bande von ZnS/Mn) klingen hyperbolisch nach der Funktion

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^p}$$

ab ( $p \approx 1$ ). Auch ZnS/Ag zeigt diesen Verlauf sowohl bei Anregung mit Licht, als auch mit Elektronen und  $\alpha$ -Teilchen. Wegen der Gleichartigkeit des Abklingens bei verschiedenen Anregungsdichten diskutiert SMIDT<sup>18</sup> einen Diffusionsprozeß, bei dem die im Anregungskanal gebildeten Elektronen und Löcher schnell aus dem Kanal herausdiffundieren.

Das Abklingen der orangefarbenen Mn-Bande des Zn/Mn erfolgt exponentiell. Die Abnahme der Abklingzeit mit wachsender Konzentration ist auf Konzentrationslöschung zurückzuführen, die umso besser funktioniert, je geringer der Abstand der Zentren ist.

Für viele Ratschläge und Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. W. HANLE, für unermüdliche Unterstützung meinen Mitarbeitern, Herrn Dr. K. H. HÄRDTL und Herrn Dipl. Phys. V. SCHÄFER, zu großem Dank verpflichtet. Zu danken habe ich ferner Herrn Dr. EISL vom AEG-Hochspannungsinstitut, Kassel, der Firma E. LEITZ, Wetzlar, der Firma A. PFEIFFER, Wetzlar, dem Leuchtstoffwerk Heidelberg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen

## Das Abklingen der Lumineszenz von ZnS/Cu, ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn bei Anregung mit 60-keV- $H_2^+$ -Ionenimpulsen\*

Von

KARL HEINZ HÄRDTL

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. August 1959)

ZnS/Cu ( $5 \cdot 10^{-3}$ ), ( $10^{-3}$ ), ( $10^{-4}$ ), ( $10^{-5}$ ), ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn were excited by 60 keV- $H_2^+$ -ion-pulses and the decay of luminescence was investigated. All phosphors show increasing decay times as ion-puls-duration is increased. This increase can be calculated from the partial superposition of the single-ion-pulses. If pulses last longer than  $3 \mu\text{sec}$  the experimental decay-time-values for ZnS/Cu ( $5 \cdot 10^{-3}$ ), ( $10^{-3}$ ) are larger than the calculated ones, which is attributed to the influence of traps; for ZnS/Cu ( $10^{-4}$ ), ( $10^{-5}$ ), ZnS/S, ZnS/Zn and ZnO/Zn they are smaller, which might be explained by partial coincidence of excitation-canals. ZnS/Cu, ZnS/S and hex-ZnS/Ag show more rapid decay in the short wavelength region of their emission-spectra as compared to the part consisting of longer wavelength.

Measurements with  $\alpha$ -particles were made for comparison.

### I. Einleitung

Bei Untersuchungen über das Lumineszenzabklingen von ZnS/Cu ( $10^{-4}$ )\*\* bei Anregung mit 60 keV- $H_2^+$ -Ionenimpulsen fand SCHARMANN<sup>1</sup> eine Verlängerung des Abklingens bei Erhöhung der Impulsdauer. Ziel dieser Arbeit ist, diese Erscheinung eingehend zu klären.

Trifft ein einzelnes 60 keV- $H_2^+$ -Ion einen Leuchtstoff mit hyperbolischem Lumineszenzabklingen, so wird es im Leuchtstoff einen Lumineszenzblitz erzeugen, dessen Intensitätsverlauf der Funktion

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{(1 + a t)^p} \quad (1)$$

folgt, wobei  $I$  Intensität,  $I_0$  Intensität im Augenblick der Erregung ( $t=0$ ),  $t$  Zeit und  $a$  und  $p$  Konstanten sind.

\* Auszug aus der Gießener Dissertation

\*\* Alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit bedeuten g-Atom Aktivator/Mol Grundsubstanz.

<sup>1</sup> SCHARMANN, A.: Habilitationsschrift, Gießen 1959. Z. Physik **157**, 301 (1959).

Die Intensität eines derartigen Lumineszenzblitzes (*Einzelimpuls*) ist zu klein, um ihren zeitlichen Verlauf genau messen zu können. Deshalb können auch nicht die Konstanten  $a$  und  $p$  der Gl. (1) bestimmt werden.

Ihre Kenntnis ist jedoch sehr wünschenswert, weil man damit Aussagen über den Anregungsmechanismus und die damit zusammenhängenden Probleme gewinnen kann. Für den „bimolekularen“ Fall gilt z. B.

$$a \sim n_0. \quad (2)$$

( $n_0$  = Zahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband im Augenblick des Abschaltens der Erregung).

Trifft dagegen ein 60 keV- $H_2^+$ -Ionenimpuls den Leuchtstoff, so erzeugt er einen Lumineszenzimpuls (*Gesamtimpuls*), dessen Intensitätsverlauf gut gemessen werden kann. Den Lumineszenzverlauf dieses Gesamtimpulses kann man als Summation der Lumineszenz der Einzelimpulse auffassen, die allerdings zu verschiedenen Zeiten anregen, je nachdem, ob das betreffende Ion zu Beginn, in der Mitte oder zum Schluß des Impulses den Leuchtstoff trifft.

Da die Zahl der Ionen ( $N$ ) im Impuls genügend groß ist ( $> 10^4$  Ionen/ $\mu\text{sec}$ ), kann man die Summation durch eine Integration ersetzen. Falls der Einzelimpuls rechteckförmig ist und der Impuls die Dauer  $\tau_0$  besitzt, ergibt sich für das Abklingen des Gesamtimpulses:

$$\begin{aligned} I &= \frac{N}{\tau_0} \cdot I'_0 \cdot \int_0^{\tau_0} \frac{d\tau}{(1 + a(t + \tau))^p} \\ &= \frac{N}{\tau_0} \frac{I'_0}{a(1-p)} \cdot [(1 + a(t + \tau_0))^{1-p} - (1 + at)^{1-p}]. \end{aligned}$$

Für  $t=0$  erhält man  $I_0 = \frac{N}{\tau_0} \frac{I'_0}{a(1-p)} \cdot ((1 + a\tau_0)^{1-p} - 1)$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1 + a(t + \tau_0))^{1-p} - (1 + at)^{1-p}}{(1 + a\tau_0)^{1-p} - 1}. \quad (3)$$

In Abschnitt II wird sich zeigen, daß Gl. (3) das Abklingen des Gesamtimpulses bei Variation der Impulsdauer gut wiedergibt. Die Konstanten  $a$  und  $p$  der Gl. (3) stammen aber aus der Abklingfunktion des Einzelimpulses, Gl. (1). Gemessen wurde immer das Abklingen des Gesamtimpulses. Daraus konnten mit Hilfe der Gl. (3) die Abklingkonstanten  $a$  und  $p$  des Einzelimpulses rechnerisch bestimmt werden.

## II. Messungen

### 1. Meßverfahren

Folgende Leuchtstoffe wurden untersucht: ZnS/Cu ( $5 \cdot 10^{-3}$ ), ( $10^{-3}$ ), ( $10^{-4}$ ), ( $10^{-5}$ ), ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn, die im Institut hergestellt worden waren<sup>2</sup>.

Die Messungen wurden mit der mit SCHARMANN gemeinsam entwickelten Apparatur durchgeführt, die in 1) ausführlich beschrieben wurde. Da in Durchsicht beobachtet werden mußte, wurden die gemörserten Leuchtstoffe mit reinstem Äthylalkohol auf leitfähig gemachte Glasscheibchen von 8 mm Durchmesser aufsedimentiert. Die Schichtdicke wurde durch Wägen bestimmt und betrug 10 bis 20  $\mu$ .

Im Sinne der Problemstellung schien es wichtig, die Impulsdauer über einen möglichst großen Bereich zu variieren. Die kürzeste mit dem Impulsgenerator erreichbare Impulsdauer betrug 0,1  $\mu$ sec. Als längste Impulsdauer wurde 100  $\mu$ sec gewählt. Mit Hilfe des Oszillographen konnte die gewünschte Impulsdauer bis auf 5 % genau festgelegt werden. Um auch bei einer Veränderung der Impulsdauer um vier Zehnerpotenzen das Abklingen bei konstanter Ablenkgeschwindigkeit am Oszillographenschirm beobachten zu können, wurde mit Hilfe eines im Oszillographen eingebauten Verzögerungsgliedes der Ablenkauslöseimpuls des Impulsgenerators so verzögert weitergegeben, daß immer der interessierende Teil der Lumineszenzkurve auf dem Oszillographenschirm sichtbar wurde. Die Wiederholfrequenz des Impulses betrug bei kurzen Impulsen 500 Hz, bei langen 100 Hz. Der Ionenstrom wurde vor Einschalten der Hochspannung und ohne Modulation auf  $5 \cdot 10^{-8}$  A eingestellt. Um störende Effekte durch Zerstörung der Lumineszenz bei Ionenbeschuß zu vermeiden, wurde jede Aufnahme mit einem frischen, unzerstörten Präparat gemacht.

### 2. Meßergebnisse

Die Abklingkurven auf dem Leuchtschirm wurden fotografiert und auf Millimeterpapier übertragen. Fig. 1 zeigt eine Reihe von Abklingkurven von ZnS/S mit verschiedenen langer Anregungsimpulsdauer.

Da das Abklingen der untersuchten Leuchtstoffe hyperbolischen Charakter zeigt, wurden die Kurven zur Auswertung in der Form  $I_0/I = f(t)$  mit  $\tau_0$  als Parameter gezeichnet. Man erhielt damit für die einzelnen Leuchtstoffe Kurvenscharen (Fig. 2a—e, ausgezogene Kurven). Dann wurde durch Probieren versucht,  $a$  und  $p$  in Gl. (3) so festzulegen, daß sich die gemessene mit der nach Gl. (3) berechneten Kurvenschar möglichst gut deckt. Es zeigte sich bald, daß sich keine Werte

<sup>2</sup> SCHWAGER, E. A.: Diplomarbeit, Gießen 1957.

für  $a$  und  $p$  finden ließen, die gleichzeitig für kurze und lange Impulsdauern die Meßkurven mit den entsprechenden berechneten Kurven zur Deckung brachten. Da bei  $0,1 \mu\text{sec}$  Impulsdauer der Ionenimpuls nicht mehr als „rechteckförmig“ anzusehen ist und bei langer Impulsdauer sich leichter störende Effekte bemerkbar machen können, wurde der Wert von  $a$  und  $p$  so bestimmt, daß Gl. (3) die Abklingkurven bei

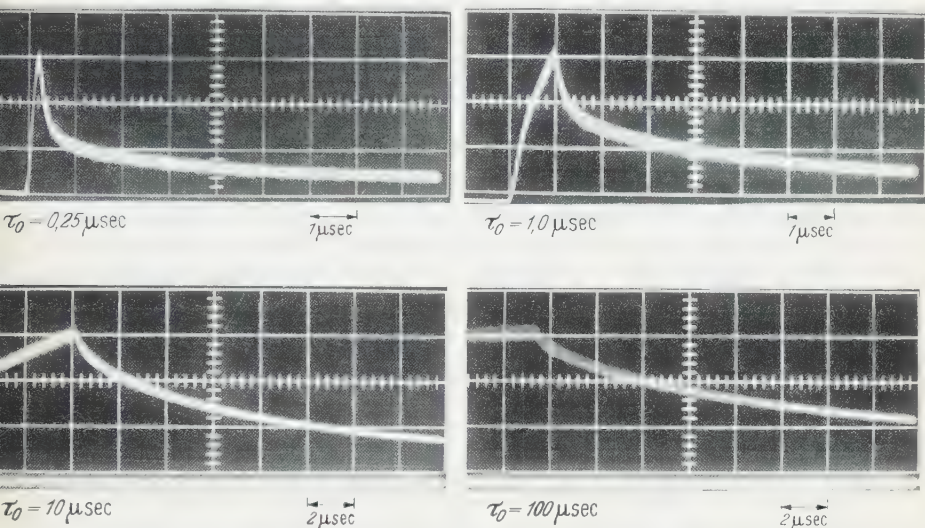


Fig. 1. Lumineszenzabklingkurven von ZnS/S bei Anregung mit 60-keV- $\text{H}_2^+$ -Ionenimpulsen verschiedener Impulsdauer

Impulsdauern von  $0,3$  und  $1 \mu\text{sec}$  am besten wiedergibt. Die Ergebnisse dieser Bemühungen zeigen Fig. 2a–e, gestrichelte Kurven.

In Tabelle 1 sind die so ermittelten Werte von  $a$  und  $p$  für die untersuchten Leuchtstoffe zusammengestellt.

### III. Diskussion der Meßergebnisse

#### 1. Kurze Impulsdauer

Die Meßergebnisse haben gezeigt, daß Gl. (3) das Abklingen der untersuchten Leuchtstoffe bei Variation der Impulsdauer bis  $3 \mu\text{sec}$  gut, ab  $10 \mu\text{sec}$  nur noch qualitativ beschreibt. Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, die Abklingkonstanten  $a$  und  $p$  der durch ein einzelnes 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ion erzeugten Lumineszenz zu bestimmen, was bisher nur für hochenergetische  $\alpha$ -Teilchen möglich war<sup>3</sup>.

Zur qualitativen Deutung der gefundenen Werte  $a$  und  $p$  bedienen wir uns am besten des Bändermodells.

<sup>3</sup> SCHÄFER, V.: Diplomarbeit, Gießen 1956.

Im nichtangeregten Zustand sind das Leitfähigkeitsband (LB) und die Haftstellen im Gegensatz zu den Aktivatoren und zum Valenzband (VB) nicht besetzt. Trifft ein 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ion den Leuchtstoffkristall, so wird es in einem Kanal seine Energie abgeben und dabei unter Bildung von Löchern Elektronen aus dem VB in das LB heben. Die im Kanal befindlichen Aktivatoren werden Elektronen sofort an die energetisch tiefer liegenden Löcher im VB abgeben. Nach SMIDT<sup>4</sup> ist der mittlere Durchmesser des Anregungskanals beim Eindringen eines  $\alpha$ -Teilchens nicht größer als  $10^{-6}$  cm, und die Dichte der Elektronen im LB beträgt dann  $10^{21}/\text{cm}^3$ . Bei 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen wird dieser Wert ähnlich — höchstens um eine Zehnerpotenz anders — sein. Demgegenüber stehen bei den verwendeten Aktivatorkonzentrationen etwa  $10^{18}$  Aktivatoren pro  $\text{cm}^3$  zur Verfügung. Während also im Kanal sämtliche Aktivatoren geleert werden, wird nur ein kleiner Bruchteil der Löcher sich wieder füllen. Die Elektronen im LB werden auseinander diffundieren und den Anregungskanal rasch verbreitern, während die Löcher im Verlauf der Diffusion eingefangen werden und so ihre Beweglichkeit verlieren. Nach einer bestimmten Zeit werden alle Löcher eingefangen sein, und auch die Elektronen wegen der entstehenden Raumladung nicht weiter auseinanderlaufen können. Nach SMIDT<sup>4</sup> läuft dieser Prozeß in  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  sec ab, also bevor ein merklicher Bruchteil des Lumineszenzlichtes ausgesendet wird. Die dann erreichte Dichteverteilung von Elektronen im LB und von leeren Aktivatoren wird für beide nicht gleich sein, sondern die Elektronen werden sich im Vergleich zu den Aktivatoren mehr am Rande des Kanals aufhalten. Diese Dichteverteilung wird von der Aktivatorkonzentration abhängen und zwar so, daß bei hohem Aktivatorgehalt der Kanal enger und die Dichten größer sind. Das macht das Größerwerden von  $a$  mit der Cu-Konzentration bei ZnS/Cu verständlich, da nach Gl. (2)  $a$  von  $n_0$  abhängt.

Die Meßergebnisse zeigen, daß auch  $p$ , der Hyperbelexponent der Gl. (1), mit zunehmender Aktivatorkonzentration steigt. Der bimolekulare Fall  $p=2$  sollte bei gleicher Dichteverteilung von Elektronen im LB und leeren Aktivatoren eintreten. Die Meßergebnisse deuten darauf hin, daß man sich dieser gleichen Dichteverteilung bei steigender Aktivatorkonzentration immer mehr nähert.

## 2. Lange Impulsdauer

Aus Fig. 2a—e sieht man, daß bei Impulsdauern ab etwa  $10 \mu\text{sec}$  die gemessenen von den nach Gl. (3) berechneten Kurven abweichen. Bei ZnS/Cu ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) und ( $10^{-3}$ ) liegen die Meßkurven unterhalb der berechneten Kurven, d.h., sie klingen langsamer ab, als nach Gl. (3)

<sup>4</sup> SMIDT, D.: Ann. Phys. **15**, 325 (1954).

zu erwarten ist. Alle anderen Leuchtstoffe zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, dort ist das Abklingen schneller.

Im folgenden soll diskutiert werden, welche Effekte die Abweichungen der Meßkurven von den berechneten Kurven hervorrufen. Bei der bisherigen Diskussion wurde der Einfluß der im Leuchtstoff vorhandenen *Haftstellen* auf die Abklingzeit vernachlässigt. Falls dieser sich bemerkbar macht, wird er zu einer *Verlängerung* des Abklingens führen, da die Haftstellen Elektronenspeicher sind und die eingefangenen Elektronen erst nach längerer Zeit — je nach Termtiefe und Temperatur — rekombinieren lassen. Dieser langsam abklingende Phosphoreszenzanteil wird erst 50 bis 100  $\mu\text{sec}$  nach Erregung durch das Ion einen merklichen Bruchteil der Gesamtlumineszenz ausmachen, dann, wenn fast alle Elektronen im LB rekombiniert haben. Bei langer Impulsdauer wird also der Beitrag der zu Beginn des Impulses auftreffenden Ionen zur Gesamtabklingkurve zu einem nicht vernachlässigbaren Teil aus der langsam abklingenden Phosphoreszenz bestehen.

Eine *Verkürzung* des Abklingens kann man sich dagegen durch *Überlappung* der Anregungskanäle vorstellen. Trifft ein Ion eine Stelle des Leuchtstoffes, die kurz vorher von einem Ion getroffen wurde und noch nicht wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist, so wird die vom 2. Ion hervorgerufene Lumineszenz schneller abklingen, da die Zahl der im LB befindlichen Elektronen jetzt größer sein wird. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses wird mit zunehmender Impulsdauer wachsen; natürlich auch mit wachsendem Strom, doch sollte hier dieser wegen der Schwierigkeit seiner Messung nicht variiert werden. Die verwendete Wiederholfrequenz von maximal 500 Hz verhinderte die gegenseitige Beeinflussung aufeinanderfolgender Impulse.

Mit diesen beiden Effekten kann man die Abweichungen der Meßkurven von den berechneten Kurven so deuten, daß für ZnS/Cu ( $10^{-3}$ ) und ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) die Verlängerung des Abklingens durch Haftstellen die Verkürzung durch Überlappung der Anregungskanäle überwiegt. Bei allen anderen untersuchten Leuchtstoffen ist es umgekehrt. Man kann sich dies verständlich machen, wenn man in Betracht zieht, daß eine hyperbolische Funktion mit hohem  $p$ -Wert einen schnelleren Abfall zeigt als eine mit niedrigem  $p$ -Wert. Nach einer Abfallzeit von 50 bis 100  $\mu\text{sec}$  wird die Lumineszenzintensität bei hohem  $p$ -Wert klein sein gegenüber der bei niedrigem  $p$ -Wert. Deshalb wird sich der Phosphoreszenzanteil bei hohem  $p$ -Wert stärker bemerkbar machen.

### 3. Messungen bei spektraler Zerlegung der Emission

Die ZnS/Cu-Leuchtstoffe besitzen zwei Emissionsbanden, eine grüne Bande, deren Maximum bei 530  $m\mu$  liegt, und eine nur bei niedriger Cu-Konzentration auftretende blaue Bande — Maximum bei 465  $m\mu$ .

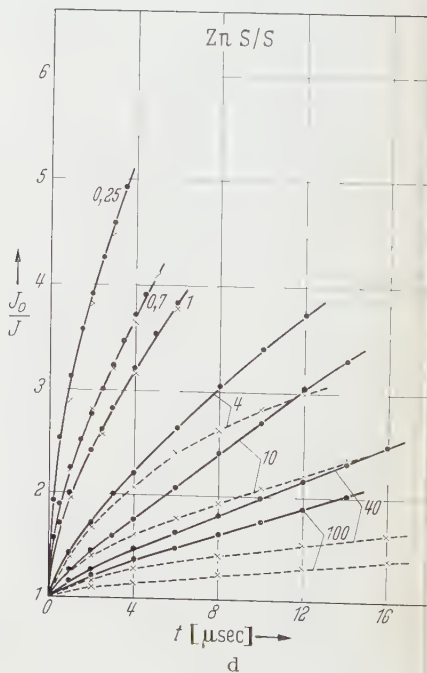
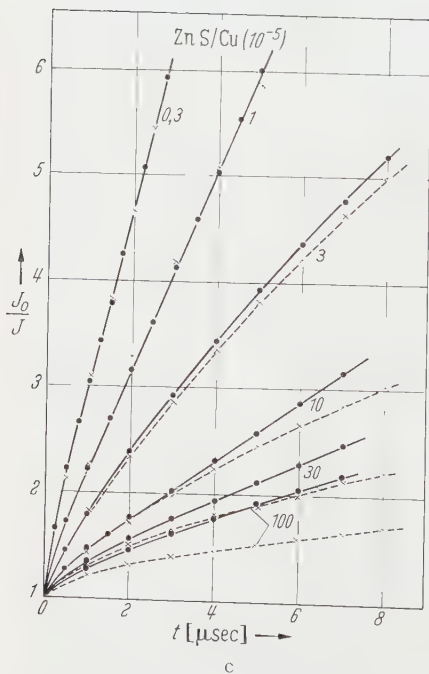
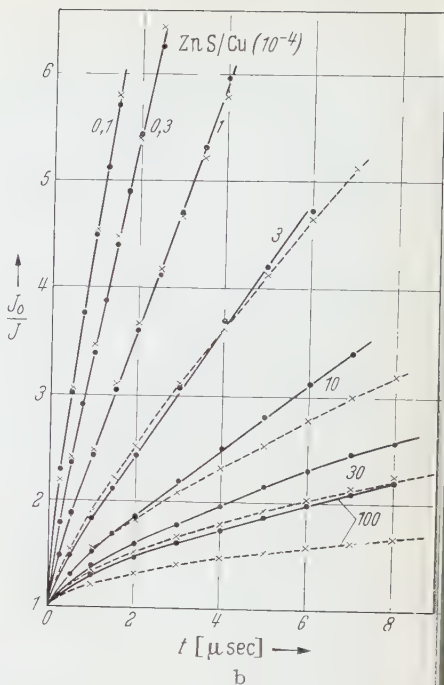
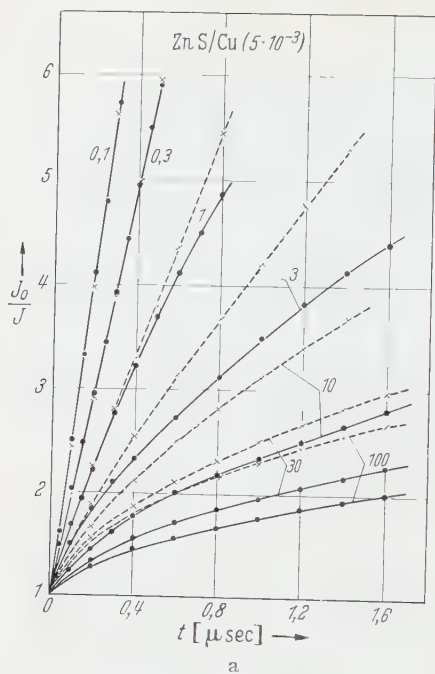


Fig. 2a-d.  $I_0/I = f(t)$  für die gemessene (—●—●) und die nach Gl. (3) berechnete Kurve (---x---x) mit  $\tau_0$  ( $\mu\text{sec}$ ) als Parameter. a:  $\text{ZnS/Cu}$  ( $5 \cdot 10^{-3}$ ), b:  $\text{ZnS/Cu}$  ( $10^{-4}$ ), c:  $\text{ZnS/Cu}$  ( $10^{-5}$ ), d:  $\text{ZnS/S}$

Dieses Bandenmaximum stimmt mit dem Emissionsmaximum von ZnS/S überein. Daher schreibt man — neben anderen Gründen — diese blaue Bande dem selbst-aktivierten ZnS zu. Bei ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) wurden die beiden Banden durch Schott-Farbfiler — blaue Bande mit BG 12 und grüne Bande mit GG 11 — getrennt gemessen.

Mit der Vorstellung von SMIDT<sup>4</sup>, Abschnitt III. 1., lassen sich auch leicht die Meßergebnisse des Abklingens des blauen, des grünen und des Gesamtleuchtens von ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) erklären. Die Ausbreitung der Ladungsträgerdichtevertelung im Anregungskanal ist für alle drei Messungen die gleiche und deshalb ist  $p = 0,8$  konstant.

Aus Tabelle 1 sieht man, daß  $a$  von der Wellenlänge der Lumineszenz abhängt. Nimmt man an, daß die Verteilung der Emission innerhalb einer Bande vom verschieden großen Abstand Aktivatorterm—LB herrührt, so bedeutet die Abhängigkeit von  $a$  mit der Wellenlänge, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen im LB mit leeren Aktivatoren mit dem Abstand Aktivatorterm—LB sich ändert; und zwar so, daß für tieferliegende Terme die Rekombinationswahrscheinlichkeit größer wird.

Um festzustellen, ob diese starke Änderung von  $a$  nur bei 2-Banden-Leuchtstoffen auftritt, wurde auch das Abklingen von ZnS/S und hex-ZnS/Ag ( $10^{-4}$ ), die nur eine Emissionsbande zeigen, durch Filter getrennt gemessen. Als Angabe für die Schnelligkeit des Abklingens wird die Zeit, in der  $I/I_0$  auf  $1/2$  abgefallen ist ( $\tau_{1/2}$ ), benutzt. Die Impulsdauer betrug immer 2  $\mu\text{sec}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

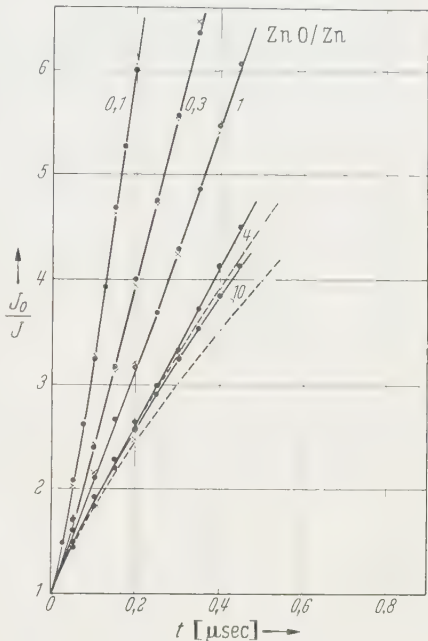


Fig. 2 e. ZnO/Zn

Tabelle 1

Leuchtstoffe	$a (10^8 \text{ sec}^{-1})$	$p$
ZnS/Cu ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) . . .	18	1,2
ZnS/Cu ( $10^{-3}$ ) . . .	11	1,1
ZnS/Cu ( $10^{-4}$ ) . . .	9	0,75
ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) . . .	4,5	0,8
ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) GG 11	2,5	0,8
ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) BG 12	13	0,8
ZnO/Zn . . . . .	20	1,5
ZnS/S . . . . .	50	0,45
ZnS/Zn . . . . .	50	0,55

Aus Tabelle 2 sieht man, daß auch bei Leuchtstoffen mit nur einer Emissionsbande  $\tau_{1/2}$  und damit auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit dem Abstand des Aktivatorterms vom LB sich ändert. Das müßte zur Folge haben, daß die tiefer liegenden, beim Rekombinieren kurzwelliger emittierenden Terme schneller gefüllt werden als die höher

Tabelle 2

Leuchtstoff	$\tau_{1/2}$ [ $\mu\text{sec}$ ]		
	mit Bg 12	ohne Filter	mit GG 11
ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) . .	0,88	1,25	1,60
ZnS/S . . . . .	1,0	1,35	2,2
hex-ZnS/Ag ( $10^{-4}$ )	0,5	0,7	1,7

liegenden. Ebenso müßte dann die spektrale Verteilung der Emission sich ändern, und zwar so, daß die Emission zu Beginn kurzwelliger und zum Schluß langwelliger ist.

#### IV. Messungen mit $\alpha$ -Teilchen

Die direkte Messung von Szintillationen, die durch  $\text{Po}^{210}$ - $\alpha$ -Teilchen hervorgerufen werden, wurde schon von SCHÄFER<sup>3</sup> beschrieben. Er verwendete als Leuchtstoff ZnS<sub>7</sub>Ag. Mit derselben Anordnung wurden hier ZnO/Zn und ZnS/Cu ( $10^{-3}$ ), ( $10^{-4}$ ) untersucht, um die so erhaltenen

Tabelle 3

Leuchtstoff	$\alpha$ -Teilchen		60-keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen	
	$a$ ( $10^6 \text{ sec}^{-1}$ )	$p$	$a$ ( $10^6 \text{ sec}^{-1}$ )	$p$
ZnO/Zn . . . .	15—20	1,5	20	1,5
ZnS/Cu ( $10^{-3}$ )	20—30	1	11	1,1
ZnS/Cu ( $10^{-4}$ )	10—20	0,8	9	0,75

Werte von  $a$  und  $p$  mit den bei Anregung mit 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen aus Gl. (3) errechneten zu vergleichen. Die Messung an ZnS/S und ZnS/Cu ( $10^{-5}$ ) schlug wegen der zu langen Abklingdauer fehl, da die statistische Verteilung der Lumineszenzquanten zu große Schwankungen der Abklingkurve verursachte, so daß keine reproduzierbaren Abklingkurven gemessen werden konnten. Alle Messungen wurden mehrmals gemacht und ergaben Schwankungen von  $a$ , während  $p$  konstant blieb. Tabelle 3 zeigt die so gewonnenen Ergebnisse bei  $\alpha$ -Teilchenanregung im Vergleich zu 60 keV- $\text{H}_2^+$ -Ionen-Anregung.

Während  $\phi$  bei beiden Messungen gut übereinstimmt, weicht  $\alpha$  etwas ab, was man durch die verschieden großen Anregungsdichten der beiden Ionensorten deuten könnte. Wegen der besseren Vergleichsmöglichkeit mit  $\alpha$ -Teilchen wurden die Untersuchungen auch mit 60 keV-He<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt. Sie ergaben keinen Unterschied im Abklingen gegenüber 60 keV-H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen, doch war die Meßgenauigkeit wegen der kleineren Lumineszenzintensität geringer.

Für viele Anregungen und stete Förderung bin ich Herrn Professor Dr. W. HANLE und Herrn Privatdozent Dr. A. SCHARMANN zu großem Dank verpflichtet. Zu danken habe ich ferner Herrn Dipl. Phys. V. SCHÄFER für tatkräftige Unterstützung und Diskussionen, Herrn Dipl. Phys. E. A. SCHWAGER für die Überlassung von Präparaten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für Sachzuwendungen.

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

## Diffusionsbestimmte Feldinstabilitäten in Gasen unterhalb der statischen Durchbruchfeldstärke

Von

H. ROTHER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Juni 1959)

In Gasen, in denen Elektronen sich mit genügender Wahrscheinlichkeit an die Atome des Grundgases unter Bildung negativer Ionen anlagern, bauen sich bei hinreichend hohen Feldstärken unter dem Regime von Poisson-Gleichung und Diffusionsgleichungen (Trägerbilanz und Energiebilanz) Raumladungsfelder auf, die das angelegte äußere elektrische Feld um ein vielfaches übersteigen können. Eine lokale Störung von Trägerkonzentration, Feld oder Elektronentemperatur klingt nicht mehr ab, sondern wandert unter ständiger Amplifikation zur Anode. Diese Feldüberhöhung sollte den Prozeß des elektrischen Durchschlages in Gang setzen können bei äußeren Feldstärken, die noch wesentlich unterhalb der Townsend'schen Durchschlagspannung liegen. Effekte wie die Erniedrigung der Durchschlagspannung z.B. in reinem Stickstoff bei Zusatz von Spuren Elektronen affinerer Gase bis zu 50% dürften ausschließlich auf derartige Feldinstabilitäten zurückzuführen sein, desgleichen die Abweichungen vom Paschen-Gesetz bei hohen Drucken.

### A. Einleitung

Diffusionsbestimmte Feldinstabilitäten sind seit langem bekannt in Niederdruckentladungen, vor allem von Edelgasen. Ihr Mechanismus konnte kürzlich theoretisch weitgehend aufgeklärt werden<sup>1,2</sup>. Es ergab sich für das Auftreten von Amplifikationsprozessen die notwendige Bedingung, daß erstens die Elektronentemperatur wesentlich über der Gastemperatur liegt und daß zum anderen ein „Energiespeicher“ existiert, der eine Abweichung in Trägererzeugung oder -verlusten von der Proportionalität zur Elektronenkonzentration bedingte, derart, daß  $\frac{\partial Z}{\partial n_e} > 0$ , wo  $n_e \cdot Z$  die Differenz: Trägererzeugung minus Trägerverluste darstellt ( $n_e$  = Elektronenkonzentration,  $Z=0$  für ungestörte Säule). Während die hierdurch entstehenden Raumladungsfelder die äußere Feldstärke nur wenig übersteigen, wurde in Photohalbleitern kürzlich

<sup>1</sup> ROTHER, H.: Ann. d. Phys. (im Druck) T. I sowie Monatsberichte der DAdW Berlin (im Druck).

<sup>2</sup> ROTHER, H.: Ann. d. Phys. (im Druck) T. II.

ein sehr viel wirkungsvollerer Effekt dieser Art beobachtet<sup>3-5</sup>, dessen Mechanismus in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Befund berechnet wurde<sup>6</sup>. Die Rechnungen ergaben, daß die durch Amplifikation erzeugten Raumladungsfelder bei hinreichender Dotierung das äußere Feld um den Faktor 10 bis 100 übersteigen können, wodurch eine Erniedrigung der Durchschlagspannung gegenüber den theoretischen Werten zu erwarten ist. Der Gang der Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke bei sehr dünnen Kristallen deutet gleichfalls den Einfluß des Amplifikationsverlaufes dieser Raumladungsfelder an.

Als notwendige Bedingung für die Existenz von Amplifikationsprozessen ergab sich<sup>6</sup>:

1. Wesentliche Überhöhung der Elektronentemperatur gegenüber der Gittertemperatur.

2. Existenz einer hinreichenden (schwachen, aber stark Feldstärke-abhängigen) „inneren Feldemission“ aus besetzten Haftstellen, deren Konzentration wesentlich größer sein muß als die Konzentration freier Elektronen.

Eine Reihe von Effekten — vor allem die Erniedrigung der Durchschlagspannung in reinem Stickstoff unter hohen Drucken bei Zusatz von Spuren elektronenaffinerer Gase, die im Rahmen der üblichen Townsendschen Theorie völlig unverständlich wäre — sowie die Abweichungen vom Paschen-Gesetz bei hohen Drucken — deuten auf die Existenz eines ähnlich wirkungsvollen Amplifikationsmechanismus in Gasen bei hohen Feldstärken und Drucken hin.

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß im Bereich der Durchschlagfeldstärken in Gasen bei hohen Drucken keinerlei Amplifikationsprozesse möglich sind, sofern als Träger nur Elektronen und positive Ionen in Frage kommen.

Im folgenden soll das Verhalten von Diffusionswellen berechnet werden für ein Gas bei hohem Druck, in dem für die Elektronen eine hinreichende Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung an neutrale Atome oder Moleküle besteht, so daß in einem Volumenelement in einigem Abstand von der Kathode die Konzentration freier Elektronen wesentlich kleiner ist als die Konzentration negativer Ionen. Weiterhin soll durch das von außen angelegte Feld eine (schwache) Ionisation  $\xi$  — durch Stoß mit

<sup>3</sup> BÖER, K.W., H. J. HÄNSCH u. U. KÜMMELE: Naturwiss. **45**, 460 (1958). — Z. Physik (im Druck).

<sup>4</sup> ROMPE, R., u. K.W. BÖER: Ann. d. Phys. (im Druck).

<sup>5</sup> ROMPE, R., K.W. BÖER u. H. ROTHER: Monatsber. der DAdW, Berlin (im Druck).

<sup>6</sup> ROTHER, H.: Ann. d. Phys. (im Druck).

neutralen Atomen usw. – der negativen Ionen stattfinden, die mit der Feldstärke  $E$  stark zunimmt, so daß  $\frac{\partial \xi}{\partial E} E \gg \xi$ .

Es wird sich zeigen, daß diese Voraussetzungen ausreichend sind, um bei genügend großem  $\frac{\partial \xi}{\partial E} E$  eine Amplifikation lokaler Schwankungen hervorzurufen, wobei sich ein Raumladungsfeld aufbaut, das unter ständiger Verstärkung zur Anode läuft und auf seinem Wege ein Vielfaches des äußeren Feldes erreichen kann.

### B. Dispersionsgleichung der Diffusionswellen

Mit den Konzentrationen  $N_p, N_e$  bzw.  $n_e$  der negativen Ionen, der positiven Ionen bzw. freien Elektronen schreiben wir das System der Bilanzgleichungen in der Form:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (n_e w_{ex}) = n Z_e + N_e \xi - n_e A, \quad (\text{I})$$

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} (N_e b^- E) = n_e A - N_e \xi - N N_e \hat{\chi}, \quad (\text{II})$$

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (N_p b^+ E) = n_e Z - N N_e \hat{\chi}, \quad (\text{III})$$

$$\frac{\partial (n_e \frac{3}{2} U_e)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} (n_e w_{ex}^* \frac{3}{2} U_e) = -n_e H U_e - n_e w_{ex} E, \quad (\text{IV})$$

und die Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi e (N_p - N_e - n_e). \quad (\text{V})$$

Wir beschränken uns auf die Behandlung des eindimensionalen Falles und berücksichtigen die radialen Verluste pauschal in den Termen  $Z$  bzw.  $H$  der Elektronenbilanz bzw. der elastischen und unelastischen Energieverluste der Elektronen<sup>1</sup>.

$A$  ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit für ein Elektron an ein neutrales Atom oder Molekül.  $\xi = \xi(E)$  ist die Wahrscheinlichkeit für ein negatives Ion unter dem Einfluß des Feldes  $E$  wieder dissoziiert zu werden.  $H$  ist der Volumenrekombinationskoeffizient.  $E$  setzt sich zusammen aus dem statischen äußeren Feld  $E$  und dem Raumladungsfeld  $(V)$ .  $N_p, N_e, n_e$  sind die Momentswerte der stationären Konzentrationen  $N_p, N_e$  und  $n_e$ , für die wir der Einfachheit halber Raumladungsfreiheit annehmen wollen (d.h. wir setzen  $\partial E / \partial x = 0$ ):

$$N_p - N_e - n_e = 0 \quad (1)$$

Gleichfalls setzen wir für die Beweglichkeit der positiven Ionen  $b^+$  und  $b^-$ :  $b^- = b^+ = b$ . Das Ergebnis wird durch diese Annahmen unwesentlich verändert.  $U_e = \frac{k T_e}{e}$  ist die Elektronentemperatur in Spannungseinheiten.

Gemäß<sup>1,2</sup> wird:

$$w_{ex} = - \left( b_e E + \frac{1}{n_e} b_e U_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + \left( \delta - \frac{3}{2} \right) b_e \frac{\partial U_e}{\partial x} \right)$$

$$w_{ex}^* = - \frac{2}{3} \delta \left[ b_e E + \frac{1}{n_e} b_e U_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + \left( \delta^* - \frac{3}{2} \right) b_e \frac{\partial U_e}{\partial x} \right],$$

worin<sup>7</sup>:

$$b_e = \frac{2e}{m} \sqrt{\frac{m}{2kT_e}} \int_0^\infty A w f 4\pi w^2 dw \quad \text{mit } w = v \sqrt{\frac{m}{2kT_e}}$$

$v$  = Elektronengeschwindigkeit

$$\delta = \frac{\int_0^\infty w^3 A f 4\pi w^2 dw}{\int_0^\infty w A f 4\pi w^2 dw} \quad ; \quad \delta^* = \frac{\int_0^\infty w^5 A f 4\pi w^2 dw}{\int_0^\infty w^3 A f 4\pi w^2 dw}$$

mit der in <sup>7</sup> definierten „freien Weglänge“  $A$  der Elektronen und der (normierten) elektronischen Verteilungsfunktion  $f$ ,  $\delta$  und  $\delta^*$  sind Zahlen von der Größenordnung eins. (Für Gase und Maxwell-Verteilung  $f$  ist  $\frac{3}{2} < \delta \lesssim 2$ ;  $\delta < \delta^* < 3$ .)

Wir lösen das Gleichungssystem wieder im Rahmen einer linearisierten Theorie, die in <sup>1, 2, 6</sup> auch quantitativ gut zur Erfassung der wesentlichen Effekte ausreichte.

Dementsprechend setzen wir

$$n_e = n_e (1 + v_e); \quad N_p = N(1 + v); \quad U_e = U_e (1 + v) \quad (2)$$

$$N_p - N_e - n_e = N \varrho, \quad \text{wobei } \frac{n_e}{N} \ll 1$$

und setzen  $\varrho, v_e, v$  proportional zu  $e^{i(Kx - \hat{\omega}t)}$  mit  $K = k + i d$ , wobei  $\hat{\omega}, k, d$  reell.

Entsprechend der Kinematik der Wellen findet Amplifikation statt, wenn

$$d \frac{\partial \omega}{\partial k} < 0^*. \quad (3)$$

Wie in den vorhergehenden Arbeiten (loc. cit.) erweist es sich als zweckmäßig, die Dispersionsgleichung dimensionslos in reduzierten Einheiten darzustellen, die dem System (I) bis (V) in natürlicher Weise angepaßt sind und unmittelbar die Größenordnung der eingehenden Größen,  $w, k$ , usw. angeben. Die reduzierten Größen sind jeweils von der Ordnung eins:

\* Nach <sup>1, 2, 6</sup> ist diese Bedingung exakt für  $\frac{d}{k} \rightarrow 0$ . Für große  $\frac{d}{k}$  bleibt aus Stetigkeitsgründen Amplifikation bestehen.

<sup>7</sup> Vgl. etwa SCHIRMER, H.: Z. Physik **142**, 1 (1955).

Es wird angesetzt

$$\left. \begin{aligned} K &= k + i d = \frac{U_e}{E} (k + i d) = \frac{U_e}{E} \mathbf{K}; & \omega &= \frac{U_e}{b E^2} \hat{\omega} \\ Z_T &= \frac{U_e^2}{b E^2} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial U_e}; & A &= \frac{n_e}{N} \frac{U_e}{b E^2} \mathbf{A}; & \hat{\xi} &= \frac{U_e}{b E^2} \xi; & \tilde{\xi} &= \frac{U_e}{b E^2} \frac{\partial \xi}{\partial E} E \\ F &= \frac{4 e N U_e}{E^2}; & Z &= \frac{U_e}{b E^2} \mathbf{Z}, & \kappa &= \frac{N U_e}{b E^2} \hat{\kappa} \\ H_T &= \frac{U_e}{b_e E^2} \frac{\partial \left[ \left( \mathbf{H} + \frac{3}{2} \mathbf{Z} + \frac{3}{2} \frac{U_e}{n_e} \xi - \mathbf{A} \right) U_e \right]}{\partial U_e}; & \gamma &= - \frac{U_e}{b_e} \frac{\partial b_e}{\partial U_e}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Für die interessierenden Bereiche liegt im allgemeinen:  $U_e \lesssim 1 \text{ V}$ ;  $E$  zwischen  $10^4$  und  $10^6 \text{ V/cm}$ ;  $H_T \approx 1$

$$Z, \quad \kappa \ll 1; \quad Z_T \approx 10 - 20 Z; \quad A \approx 1; \quad \hat{\xi} < 1; \quad \tilde{\xi} \gg \hat{\xi} \quad (5)$$

$\gamma$  zwischen 0,5 und 1;  $\frac{b}{b_e} \gtrsim 10^{-3}$ .

Wir vernachlässigen im folgenden konsequent  $10 \frac{n_e}{N}$  gegen eins (diese Vernachlässigung wird durch <sup>6</sup> nahegelegt, da für  $n_e \approx N$  keine Amplifikation entstehen kann).

Durch Einsetzen von (2) in (I) bis (V) ergibt sich dann — bei Vernachlässigung der quadratischen Terme in  $\varrho, v_e, v, v$  — eine (komplexe) Dispersionsgleichung  $K = K(\omega)$  sechsten Grades in  $K$ , die wir auf die für die Auswertung geeignete Form bringen können:

$$\Phi(K, \omega) = f(K, \omega) + i g(K, \omega) + \Psi(K, \omega) = 0 \quad (6)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} f &\equiv [\delta_1 - \delta_0 (2F + \hat{\xi})] K^4 + \delta_1 \omega K^3 - \\ &\quad - [\delta_1 F \tilde{\xi} + H_0 (2F + \hat{\xi}) - H_1 - \frac{2}{3} (\delta - \frac{3}{2})^2 A] K^2 + \\ &\quad + H_1 \omega K - [H_1 F \tilde{\xi} - \frac{4}{3} \gamma F A] \\ g &\equiv K \{ \delta_0 K^4 + \delta_0 \omega K^3 - [\delta_0 F \tilde{\xi} - \delta_1 (2F + \hat{\xi}) - H_0] K^2 + H_0 \omega K - \\ &\quad - [H_0 F \tilde{\xi} + \delta_2 F A - H_1 (2F + \hat{\xi})] \} \\ \Psi &= \frac{(K + i \hat{\xi}/2) (F - H/2)}{\omega - K + i 2 \kappa H} [ - (2 \delta_0 K^4 + 2 H_0 K^2) + i K (2 \delta_1 K^2 + H_1) ] \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

mit

$$H_1 = \frac{2}{3} (H_T + \gamma) > H_0 = \frac{2}{3} H_T - \frac{4}{3} \delta - 1$$

$$\delta_0 = \frac{2}{3} \delta (\delta^* - \delta) < \delta_1 = \delta_0 + \frac{2}{3} \delta + \frac{2}{3} \gamma; \quad \delta_2 = \frac{4}{3} \delta - 1.$$

### C. Eigenschaften der Diffusionswellen

Zur Diskussion der Gleichung  $\Phi(K, \omega) = 0$  machen wir von der Tatsache Gebrauch, daß uns nur Lösungen interessieren, die die Bedingung (3) erfüllen. Das System (I) bis (V) hat nur dann überhaupt stationäre Lösungen [Lösungen, bei denen die linken Seiten der Gleichungen (I) bis (V) jeweils verschwinden] — wenn  $K(\omega)$  die Bedingung (3) nur in einem endlichen (im allgemeinen sehr schmalen) Frequenzband  $\omega_1 < \omega < \omega_2$  erfüllt.

Bei diesen Werten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  wechselt  $d$  sein Vorzeichen, da hier die gedämpften Lösungen  $d \frac{\partial \omega}{\partial k} > 0$  in die amplifizierten Lösungen  $d \frac{\partial \omega}{\partial k} < 0$  übergehen,  $K(\omega_1)$  und  $K(\omega_2)$  sind reell. Es genügt also zum Nachweis von Amplifikationsprozessen, die Existenz von zwei Frequenzen,  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , zu finden, für die  $f(k) + R_e \Psi(k) = 0$  und  $g(k) + J \Psi(k) = 0$  sich schneidende simultane reelle Lösungen  $k_1$  und  $k_2$  besitzen. Man überzeugt sich dann sofort durch Entwicklung von  $F$  an den Stellen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , daß für  $\omega < \omega_1$  und  $\omega < \omega_2$  die Bedingung (3) erfüllt ist. (Eine Abschätzung z.B. für den genauen Maximalwert der Amplifikation  $|d_{\max}|$  ist sehr viel mühsamer durchzuführen\*.)

Die Form (6), in der wir die Dispersionsgleichung dargestellt haben, läßt sofort die wesentlichen Eigenschaften der in Frage kommenden reellen Lösungen hervortreten.

Vernachlässigen wir zunächst  $\Psi$  gegen  $f$  und  $g$ , so sieht man, daß für  $\xi \gtrsim A$  im allgemeinen zwei positiv reelle Lösungen  $f(k) = 0$  existieren, die nahezu übereinstimmen mit den entsprechenden Lösungen von  $g(k) = 0$ ; die zugehörigen Diffusionswellen sind daher im ganzen Frequenzband nur *schwach* gedämpft. Ein Zeichen dafür, daß bei den gemachten Voraussetzungen das physikalische System elektrisch außerordentlich labil ist. (Bei Niederdruckentladungen z.B. sind bis auf ein schmales Frequenzband alle Lösungen *stark* gedämpft<sup>2</sup>.)

Wir betrachten zunächst die kleinere ( $k_1$ ) der beiden positiv reellen Lösungen\*\* von  $f(k) = 0$ . Für  $k_1$  gilt asymptotisch für große  $\omega$ :

$$k_1 \approx \frac{F \xi - \frac{4}{3} \gamma F \frac{A}{H_1}}{\omega} \quad (\omega \rightarrow \infty) \quad (8a)$$

\* Für Niederdruckentladungen wurde hierfür in <sup>2</sup> eine Näherungslösung durchgeführt.

\*\* Die größere  $k_2$  dieser Lösungen existiert amplifiziert nur in einem schmalen Parameterbereich und soll im folgenden nicht näher diskutiert werden.  $k_2$  entspricht einer Störung, die sich im Gegensatz zu  $k_1$  zur *Kathode* hinbewegt. Ihre Existenz wurde in Photohalbleitern mitunter beobachtet<sup>3,4</sup>.

für die zugehörige Lösung  $\overset{\circ}{k}_1$  von  $g(k) = 0$  gilt:

$$\overset{\circ}{k}_1 \approx \frac{F \tilde{\zeta} + \delta_2 F A - H_1 (2F + \zeta)}{\omega} \quad (\omega \rightarrow \infty). \quad (8b)$$

Wir beschränken uns auf den Fall, daß  $F$  und  $\zeta$  noch kleiner als 1 sind. Sobald dann die Feldstärkeabhängigkeit von  $\zeta$  stark genug ist, daß  $\tilde{\zeta} \gg \zeta$  und außerdem die Konzentration negativer Ionen und die Anlagerungswahrscheinlichkeit  $A$  für ein Elektron groß genug ist, so ist für große  $\omega$ :

$$\overset{\circ}{k}_1 > k_1. \quad (9)$$

Mit den gleichen Voraussetzungen folgt, daß für  $\omega \rightarrow 0$  die Lösung  $\overset{\circ}{k}_1 > k_1$ :

$$k_1 \approx \alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta}, \quad (10a)$$

$$\overset{\circ}{k}_1 \approx \overset{\circ}{\alpha} + \sqrt{\overset{\circ}{\alpha}^2 + \overset{\circ}{\beta}} \quad \omega \rightarrow 0 \quad (10b)$$

wo

$$\alpha = \frac{1}{2[\delta_1 - \delta_0(2F + \zeta)]} \left[ \delta_1 F \tilde{\zeta} + H_0(2F + \zeta) - H_1 - \frac{2}{3} \left( \delta - \frac{3}{2} \right)^2 A \right]$$

$$\beta = \frac{1}{2[\delta_1 - \delta_0(2F + \zeta)]} \left[ H_1 F \zeta - \frac{4}{3} \gamma F A \right]$$

$$\overset{\circ}{\alpha} = \frac{1}{2\delta_0} [\delta_0 F \tilde{\zeta} - \delta_1(2F + \zeta) - H_0]$$

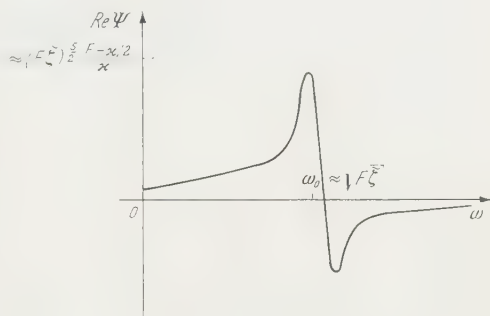
$$\overset{\circ}{\beta} = \frac{1}{\delta_0} [H_0 F \tilde{\zeta} + \delta_2 F A - H_1(2F + \zeta)].$$

Man verifiziert leicht, daß (9) für den ganzen Bereich  $0 < \omega < \infty$  gilt,  $\overset{\circ}{k}_1$  also stets größer ist als  $k_1$ , wenn  $\Psi \equiv 0$ , folglich keine Amplifikation möglich wäre. Eine lokale Störung könnte sich zwar wegen der schwachen Dämpfung eine erhebliche Strecke ausbreiten, würde aber letztlich in Zeiten  $\lesssim 10^{-3}$  sec dissipiert sein.

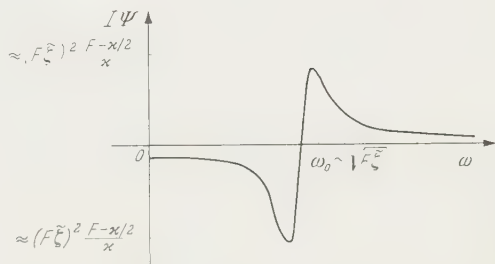
Die Funktion  $\Psi$  bewirkt jedoch, daß unter den gemachten Voraussetzungen in einer schmalen Umgebung der Frequenz  $\omega_0$  für die  $k_1(\omega_0) = \omega_0$ , die Lösung  $k_1$  von  $f(k) + R_e \Psi = 0$  größer wird als die Lösung  $\overset{\circ}{k}_1(\omega_0)$  von  $g(k) + J \Psi = 0$ . Voraussetzung hierfür ist  $F \gtrsim \kappa$ , d.h. die Rekombination negativer Ionen muß klein genug sein ( $\kappa \ll 1$ ). Zu hohe Rekombination ließe den Amplifikationsprozeß erst gar nicht anlaufen. (Die Bedingung  $\kappa \ll 1$  dürfte im allgemeinen erfüllt sein.)

Der „Resonanznenner“ von  $\Psi$  hat hier also eine ähnliche anschauliche Bedeutung wie in der Theorie der Schwingungen. ( $\kappa$  entspricht der „Dämpfung“.)

In Fig. 1 ist der Verlauf von  $Re\Psi$  und  $Im\Psi$  schematisch dargestellt. Solange  $F \ll 1$ , ist in größerem Abstand von  $\omega_0$  der Einfluß von  $\Psi$  auf die Nullstellen von  $\Phi$  vernachlässigbar klein. Sobald  $\Psi$  aber in der Umgebung von  $\omega_0$  einen bestimmten Wert über-



a



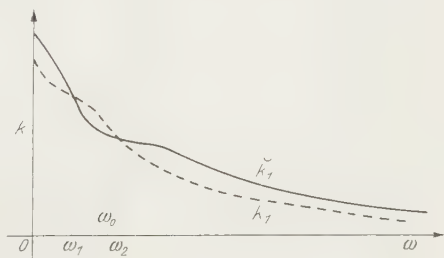
b

Fig. 1 a u. b. Resonanzfunktion. a Realteil, b Imaginärteil

(wegen  $\frac{\partial \omega}{\partial k} < 0$ ; wir haben das Vorzeichen von  $K$  so gewählt, daß  $k$  positiv zählt von der Anode zur Kathode). Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Wellenpaketes ist von der Ordnung  $v \approx bE$ . Auf dem Wege zur Anode baut sich ein Raumladungsfeld auf. Dieses Feld kann auf Strecken der Ordnung  $f \frac{1}{k} \approx f \frac{U_e}{E} [\approx f \times 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}]$  — wobei  $f$  den relativen Betrag

der lokalen Feldstärkeschwankung  $\Delta E/E$  darstellt, der die Welle verursachte — nach (V) Beträge von der Ordnung  $4\pi eN \frac{U_e}{E}$  erreichen, wenn wir einen Maximalwert  $\varrho_{\max} = 1$  zulassen. Ob  $\varrho$  noch größere Werte annimmt (was wahrscheinlich ist) oder ob die Amplifikation durch nicht-

lineare Effekte gesättigt wird, übersteigt den Rahmen der hier dargestellten linearen Theorie. In Niederdruckentladungen übersteigt  $\varrho$  selten den Wert eins. Nichtlineare Effekte führen meist schon für

Fig. 2. Dispersionskurven  $\tilde{k}_1(\omega)$  —,  $k_1(\omega)$  ---

$q \lesssim 0,3$  eine Sättigung der Amplifikation herbei. Das ist aber auch zu erwarten, da die Dispersionsgleichung in diesem Fall nur stark gedämpfte Lösungen besitzt — mit Ausnahme des schmalen Amplifikationsbandes. Bei dem hier betrachteten Problem existiert eine Lösung, die für alle Frequenzen, wie schon erwähnt, nur schwach gedämpft ist, so daß der dämpfende Einfluß nichtlinearer Effekte sehr viel geringer sein dürfte. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich — wie in Halbleitern — bei hinreichend großer Konzentration negativer Ionen Raumladungsfelder ausbilden, die das äußere Feld um ein Vielfaches übersteigen. Die Auslösung einer Elektronenlawine in diesem Bereich ist die Folge.

Nehmen wir an, daß die Durchschlagslawine bei hinreichend hoher Feldstärke (unterhalb der „stationär“ errechneten Durchbruchsspannung) durch solche Feldüberhöhungen in Gang gesetzt wird, so sollte eine nähere Untersuchung der Anlagerungswahrscheinlichkeiten von Elektronen an Atome oder Moleküle und der Ionisierungswahrscheinlichkeiten negativer Ionen im äußeren Feld Aufschluß geben können über eine Reihe bisher noch ungeklärter Beobachtungen zur Durchschlagspannung, besonders bei hohen Drucken. Für die starke Erniedrigung der Durchschlagspannung von reinem Stickstoff<sup>8</sup> bei Zusatz von geringen Spuren von Verunreinigungen scheint uns der hier diskutierte Mechanismus die einzig mögliche Erklärung zu geben.

Als Initialvorgang für die Blitzentladung sollte nach ROCARD<sup>9</sup> gleichfalls ein Amplifikationsvorgang erforderlich sein. Während der von ROCARD vorgeschlagene Plasmawellenprozeß wegen der großen Stoßdämpfung bei Atmosphärendruck unwahrscheinlich ist, wäre die Amplifikation von Diffusionswellen durchaus in der Lage, die von ROCARD diskutierten Effekte zu liefern. Das im Vorstadium der Blitzentladung beobachtete Rauschen sollte als Ursprung von Diffusionswellen im Frequenzbereich um  $\nu_0 \gtrsim \frac{bE^2}{U_c}$  liegen. (Für  $E \approx 10$  kV und  $U_c \approx 0,5$  V wird  $\nu_0 \approx 10^7$  to  $10^8$  Hz.)

Allgemein läßt sich sagen, daß der hier beschriebene Mechanismus mit wachsendem Druck  $P$  immer stärkere Abweichungen vom Paschen-Gesetz in Richtung kleinerer „statischer“ Durchbruchfeldstärken bedingen sollte, da  $A \sim P$  und  $E \sim P$ .

Herrn Prof. Dr. ROMPE danke ich für wertvolle Hinweise.

<sup>8</sup> LIST, G.: Monatsber. der DAdW, Berlin (im Druck).

<sup>9</sup> ROCARD, Y.: Elektrizität. Dtsch. Übers.: Deutscher Verlag der Wiss. Berlin 1958.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln

## Die magnetische Suszeptibilität der Elektronen in Silizium, Germanium und Indiumarsenid\*

Von

D. GEIST

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. Juni 1959)

In Halbleitern läßt sich im Gegensatz zu Metallen der Beitrag der freien Ladungsträger zur magnetischen Suszeptibilität experimentell getrennt ermitteln. Die Trägersuszeptibilität gibt unmittelbar Aufschluß über die effektive Masse oder, anders ausgedrückt, über die Art des Energiebandes.

Elektronen in Germanium (Konzentration  $5 \cdot 10^{16}$  und  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) besitzen bei 141 und 297° K eine diamagnetische Suszeptibilität, die mit den Massenparametern für 4° K, wie sie von Cyclotronresonanzmessungen her bekannt sind, verträglich ist. Es folgt, daß das Leitfähigkeitsband vier (und nicht acht) Minima aufweist. Von 141 zu 297° K nimmt die effektive Masse zu.

Elektronen in Silizium (Konzentration  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) besitzen bei denselben Temperaturen eine diamagnetische Suszeptibilität, die merklich kleiner ist als nach den Cyclotronresonanz-Massenparametern zu erwarten wäre, d.h. die effektive Masse bei 4° K ist merklich kleiner als über 100° K. Dieser Differenz wegen kann nicht entschieden werden, ob drei oder sechs Minima im Leitfähigkeitsband vorliegen.

Elektronen in Indiumarsenid (Konzentration  $5 \cdot 10^{16}$  bis  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) besitzen eine mit der Trägerkonzentration zunächst steigende, dann wieder fallende diamagnetische Suszeptibilität. Die effektive Masse kann unmöglich konstant sein; das Leitfähigkeitsband weicht also stark von der einfachen Parabelform ab. Der Suszeptibilitätsverlauf läßt sich mit der von STERN theoretisch berechneten, mit der Konzentration wachsenden Masse, zumindest in großen Zügen, wiedergeben. — Meßverfahren und Apparatur werden in einer späteren Publikation beschrieben.

### A. Einleitung

Die magnetische Suszeptibilität eines festen kristallinen Stoffes geht nicht auf eine einheitliche Ursache zurück. Wesentliche Beiträge stammen von den *Elektronenhüllen* der das Kristallgitter bildenden Atome und den *freien Ladungsträgern*, die in Metallen und Halbleitern vorhanden sind. Darüber hinaus können ins Gitter eingebaute *Fremdatome* die Suszeptibilität verändern. Eine eingehende Diskussion aller Anteile folgt in Abschnitt B. Für den Augenblick ist es von besonderem Interesse, daß in *Halbleitern* (im Gegensatz zu *Metallen*) der Anteil der freien Ladungsträger prinzipiell leicht getrennt erfaßbar ist, einfach

\* Habilitationsschrift (Teilauszug), Universität zu Köln 1958/59.

deshalb, weil die Trägerdichte willkürlich variiert werden kann. Wie in Abschnitt C gezeigt wird, ist die magnetische Suszeptibilität der freien Träger nur durch ihren (bekannten) Spin und ihre effektive Masse bestimmt, während die Stoßzeit im allgemeinen ohne Einfluß ist. Diese Unabhängigkeit von der Stoßzeit im Gegensatz zu allen Transportphänomenen und selbst den optischen Eigenschaften macht die Suszeptibilität besonders interessant zur Bestimmung der effektiven Masse der Ladungsträger. Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit entsprechenden Messungen.

Das Phänomen der diamagnetischen Resonanz ist zwar zweifellos leistungsfähiger bei der Bestimmung von effektiven Massen, da es bei anisotropen und entarteten Energieflächen die einzelnen Parameter liefert; es ist aber im wesentlichen nur im Temperaturbereich des flüssigen Heliums beobachtbar; von dieser Einschränkung ist die Suszeptibilität frei. Bei anisotropen und entarteten Flächen liefert sie jedoch nur einen mittleren Massenwert.

Die Kleinheit der zu erfassenden Suszeptibilitäten ist eine wesentliche experimentelle Schwierigkeit, da der Trägeranteil meist unter einigen Prozent der Gesamtsuszeptibilität liegt. In dieser Größenordnung liegt aber zumeist die Absolutgenauigkeit der bekannten magnetischen Waagen, die deshalb nicht verwendbar sind<sup>1-4</sup>.

Das Problem wurde durch den Bau einer „Waage“ in Form eines Torsionspendels mit einer um wenigstens eine Größenordnung höheren Genauigkeit gelöst. Diese Waage ist für den Vergleich von Suszeptibilitäten eingerichtet. Absolutwerte wurden mit einer Waage herkömmlicher Bauart bestimmt (deren Meßwerte sind bezogen auf Sauerstoff).

Außer der Bestimmung der Suszeptibilität freier Ladungsträger wurden orientierende Messungen über den Einfluß von Fremdatomen ausgeführt, sowohl von solchen, die atomdispers löslich sind, als auch von solchen, die als Konglomerate (Mikrokristallite) vorliegen.

<sup>1</sup> SUCKSMITH, W.: Phil. Mag. **8**, 158 (1929). — JACKSON, L.C.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **140**, 695 (1933). — GUSTAFSSON, G.: Ann. Phys. **25**, 545 (1936). — SHOENBERG, D., u. M. ZAKI UDDIN: Proc. Roy. Soc. Lond. A **156**, 687, 704 (1936). — BROWN, S.H., u. C.T. LANE: Phys. Rev. **60**, 895 (1941). — HUTCHINSON, T.S., u. J. RECKIE: J. Sci. Instrum. **23**, 209 (1946). — MCGUIRE, T.R., u. C.T. LANE: Rev. Sci. Instrum. **20**, 489 (1949). — HOARE, F.E., u. J.C. METTHEWS: Proc. Roy. Soc. Lond. A **212**, 137 (1952). — CINI, R., u. L. SACCONI: J. Sci. Instrum. **31**, 56 (1954).

<sup>2</sup> BUSCH, G., u. E. MOOSER: Helv. phys. Acta **26**, 611 (1953).

<sup>3</sup> CRAWFORD jr., J.H., H.C. SCHWEINLER u. D.K. STEVENS: Phys. Rev. **99**, 1330 (1955). — ITTERBECK, A. VAN, L. DE GREVE u. W. DUCHATEAU: Appl. Sci. Res. B **4**, 300 (1956). — ITTERBECK, A. VAN, u. W. DUCHATEAU: Physica, Haag **22**, 649 (1956). — HEDGCOCK, F.T.: J. Electronics **2**, 513 (1957).

<sup>4</sup> BOWERS, RAYMOND: Phys. Rev. **108**, 683 (1957).

Der Bau der empfindlichen Waage für Vergleichsmessungen wurde im Jahre 1955 begonnen; die erste Ausführung der Waage für Absolutmessungen wurde im Jahre 1953 begonnen und 1954 für Messungen verwendet. Zu jenem Zeitpunkt lagen nur die Suszeptibilitätsmessungen von BUSCH u. Mitarb. am grauen Zinn (1951, 1953)<sup>2,5</sup> und von STEVENS und CRAWFORD (1953)<sup>6</sup> am Germanium vor. Inzwischen\* sind mehrere Arbeiten über die magnetische Suszeptibilität von Germanium erschienen<sup>3,4,8-10</sup>. Die Messungen der Oak-Ridge-Gruppe (STEVENS, CRAWFORD et al.) und von VAN ITTERBECK et al. wurden nach der Faraday-Methode<sup>11</sup> ausgeführt. Die übrigen hier zitierten Messungen erfolgten nach der Gouy-Methode<sup>11</sup>. Diese zuletzt genannte Methode hat den Vorzug geringerer Justierschwierigkeiten und guter Stabilität, da sich Anfang und Ende des zylindrischen Präparates in homogenen Feldern befinden. Andererseits ist außer einem konstanten Präparatdurchmesser auch völlige Homogenität erforderlich, wenn sehr genaue Messungen ausgeführt werden sollen. Diese letzte Forderung ist für Halbleiterkristalle oft nicht ohne weiteres zu erfüllen; viele zugesetzte Elemente unterliegen beim Wachstum der Kristalle starker Entmischung. Zudem kann die Beschaffung der erforderlichen Mengen an Halbleitermaterialien Schwierigkeiten bereiten. Physikalisch einwandfreie Halbleitereinkristalle müssen nach einem der bekannten Verfahren<sup>12</sup> hergestellt werden und besitzen eine Form, die für magnetische Messungen völlig ungeeignet sein kann, so daß schließlich nach der Probenherstellung nur ein kleiner Teil des aufgewendeten Materials für die Messung Verwendung findet. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die zuerst genannte Faraday-Methode vorteilhafter. Diese Methode wird bei den

\* Es existieren ältere Suszeptibilitätsmessungen an Germanium, die jedoch vom gegenwärtigen Standpunkt aus an undefiniertem Material vorgenommen wurden<sup>7</sup>.

<sup>5</sup> BUSCH, G., u. E. MOOSER: *Helv. phys. Acta* **24**, 329 (1951). — *Z. phys. Chem.* **198**, 23 (1951).

<sup>6</sup> STEVENS, D.K., u. J.H. CRAWFORD jr.: *Phys. Rev.* **92**, 1065 (1953).

<sup>7</sup> HONDA, K.: *Ann. Phys.*, 4. F. **32**, 1027 (1910). — OWEN, M.: *Ann. Phys.*, 4. F. **37**, 657 (1912). — STÖHR, H., u. W. KLEMM: *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 305 (1939); **244**, 205 (1939). — SQUIRE, C.F.: *Phys. Rev.* **58**, 202 (1940).

<sup>8</sup> BUSCH, G., u. N. HELFER: *Helv. phys. Acta* **27**, 201 (1954). — CRAWFORD jr., J.H., u. D.K. STEVENS: *Phys. Rev.* **94**, 1415 (1954). — HEDGCOCK, F.T.: *Canad. J. Phys.* **34**, 43 (1956).

<sup>9</sup> STEVENS, D.K., J.W. CLELAND, J.H. CRAWFORD jr. u. H.C. SCHWEINLER: *Phys. Rev.* **100**, 1084 (1955).

<sup>10</sup> BUSCH, G.: In Halbleiter und Phosphore, Kolloquium 1956 in Garmisch-Partenkirchen. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn.

<sup>11</sup> SELWOOD, P.W.: *Magnetochemistry*, 2. Aufl., S. 3 u. 11. New York: Interscience Publ. Inc. 1956.

<sup>12</sup> Zum Beispiel PFANN, W.G.: *Techniques of zone melting and crystal growing*. Solid State Physics, vol. 4. Edit. Seitz/Turnbull. New York: Academic Press Inc. 1957.

hier beschriebenen Versuchen ausschließlich verwendet. Entscheidend für diese Wahl war die für die Messungen erforderliche Homogenität der Präparate. Die meisten Germanium-Präparate wurden selbst hergestellt, die übrigen Kristalle stammen von Firmen der Halbleiterindustrie\*.

Die fremden, oben zitierten Waagen messen die volle Suszeptibilität. Demgegenüber wurde die erste eingangs genannte eigene Waage für Differenzmessungen eingerichtet. Dann treten an der Waage nur die geringen Differenzkräfte auf. Für die Anordnung zur Messung der magnetischen Kraft ist dann eine Genauigkeit von 1 % völlig ausreichend. Im Gegensatz dazu sind die Anforderungen an die Konstanz des Magnetfeldes, die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Präparatlage und die Richtigkeit der Präparatgröße sehr hoch. Die Genauigkeit  $p$  muß so groß sein wie das Verhältnis des zugelassenen Fehlers der zu messenden Suszeptibilitätsdifferenz  $\Delta(\chi)$  zur Gesamtsuszeptibilität  $\chi$ :  $p = \Delta(\chi)/\chi$ . Erreicht wurden Werte zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$ .

Über Waagen zur Messung von Suszeptibilitätsdifferenzen berichteten JENSEN<sup>13</sup>, SCOTT et al.<sup>14</sup> und KORTÜM und LITTMANN<sup>15</sup>. Die Waagen der beiden zuerst genannten Autoren sind nur für Messungen bei Zimmertemperatur geeignet; andererseits ist die auch bei der Temperatur der flüssigen Luft verwendbare Waage von KORTÜM nur für qualitative Messungen eingerichtet. Allen diesen Geräten ist ferner gemeinsam, daß stets *ein- und dasselbe* Präparat, jedoch in verschiedenen Zuständen, untersucht wird. Die Änderung des Präparatzustandes wird durch Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht oder Röntgenstrahlen in oder außerhalb der Apparatur herbeigeführt.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Waage ist demgegenüber für die Messung kleiner Suszeptibilitätsdifferenzen *verschiedener* Präparate eingerichtet. Diese Präparate sind zylindrisch und werden durch Schleifen und Ätzen auf 0,01 mm genau hergestellt. Die Massenunterschiede sind mindestens auf  $5 \cdot 10^{-5}$ :1 genau bekannt. Erfassbar ist der Temperaturbereich von 140 bis 500° K. Die hier mitgeteilten Messungen erfolgten bei 141 und 297° K.

Ein selbstgebauter Permanentmagnet in Topfform in der von LANGE\*\* angegebenen Bauart lieferte das erforderliche Feld. Das Problem, ein zeitlich sehr konstantes Magnetfeld zu erzeugen, war damit in einfacher Weise gelöst im Vergleich zu dem Aufwand, den eine geregelte Stromversorgung für einen Elektromagneten erfordert hätte.

\* Die Herkunft jedes Präparates wird bei der Besprechung der Messungen mitgeteilt.

\*\* Persönliche Mitteilung von Herrn Professor Dr. H. LANGE.

<sup>13</sup> JENSEN, P.: Ann. Phys., Lpz. **34**, 161 (1939).

<sup>14</sup> SCOTT, A. B., J. HROSTOWSKY u. L. P. BUPP: Phys. Rev. **79**, 346 (1950).

<sup>15</sup> KORTÜM, G., u. G. LITTMANN: Z. Naturforsch. **12a**, 395 (1957).

Die Messungen mit der *Differenzwaage* erfolgten bei einer einzigen Feldstärke. Für gewöhnlich gilt ein solches Vorgehen als unzulässig; um ferromagnetische Verunreinigungen festzustellen, sind Messungen bei mehreren Feldstärken auszuführen. Die benutzten Halbleiter weisen jedoch eine so hohe Reinheit auf, daß der Gehalt an ferromagnetischen (und vielen anderen) Verunreinigungen weit unter der spektroskopischen Nachweisgrenze liegt. Die Ätzverfahren sind so weit entwickelt, daß auch oberflächliche Verunreinigungen sicher ausgeschlossen sind.

Darüber hinaus wurden selbst hergestellte eisenhaltige Germaniumkristalle bei *verschiedenen* Feldstärken mit der Waage für *Absolutmessungen* untersucht. Es ergaben sich die Bedingungen, unter denen überhaupt magnetisch feststellbare Eisenmengen aus einer eisenhaltigen Schmelze in den wachsenden Kristall eingebaut werden. Ferner ergab sich das interessante Resultat, daß Eisen in Germanium die Suszeptibilität merklich verändern kann, ohne eine Feldabhängigkeit hervorzu-rufen bei Messungen bis maximal 16 kGauß. Über die zuletzt genannten Messungen und den Bau der Waage soll in späteren Publikationen berichtet werden.

## B. Die verschiedenen Anteile der magnetischen Suszeptibilität eines Halbleiters

Die magnetische Suszeptibilität eines festen kristallisierten Stoffes setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

1. Die *Kerne der Atome*, die das Gitter bilden, können ein magnetisches Moment in der Größenordnung des Kernmagnetons besitzen. Der Kleinheit des Kernmagnetons wegen ist dieser Anteil (von extremen Ausnahmen abgesehen) in der statischen Suszeptibilität nicht feststellbar und daher hier ohne Interesse. Das gilt gleichermaßen für die Atome der Grundsubstanz und für eingebaute Fremdatome.

2. Von der *Elektronenhülle* jeden Atoms geben die *abgeschlossenen inneren Schalen* einen diamagnetischen Beitrag. Für eingebaute Fremd-atome ist dieser Beitrag ein anderer, als für die normalen Gitteratome. Folgende Abschätzung soll die Größenordnung der möglichen dadurch hervorgerufenen Suszeptibilitätsänderungen klarstellen.

Die Suszeptibilität pro Gramm-Ion des vierwertigen Germaniums ist  $7 \cdot 10^{-6}$ . Die entsprechenden Ionensuszeptibilitäten<sup>16</sup> der hier interessierenden Elemente Gallium und Antimon der dritten bzw. fünften Gruppe des periodischen Systems beträgt 8 bzw.  $6 \cdot 10^{-6}$ . Da diese Stoffe Germaniumatome an regulären Gitter-plätzen substituieren, ist nur die entsprechende Differenz maßgebend. Für einen Störstoffgehalt von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  kommt man auf Volumsuszeptibilitätsänderungen von  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-11}$ , die mit der hier benützten Apparatur nicht mehr feststellbar sind. Für Silizium mit Bor und Phosphor gilt genau dasselbe, lediglich Arsen liefert einen fünfmal größeren Beitrag, der an der Nachweisgrenze liegt. Doch ist der Träger-anteil wenigstens drei Größenordnungen höher. Die Messungen am Indium-arsenid schließlich wurden mit der Apparatur ausgeführt, deren Empfindlichkeits-grenze bei Volumsuszeptibilitäten von  $10^{-8}$  lag, so daß die Unterschiede der Ionen-suszeptibilitäten keinesfalls bemerkbar waren.

<sup>16</sup> SELWOOD, P.W.: Magnetochemistry, 2. Aufl., S. 78. New York: Interscience Publ. Inc. 1956.

Der Magnetismus der inneren Schalen kann demnach für alle untersuchten Materialien als konstant angenommen werden.

3. *Nichtabgeschlossene innere Schalen* eines Atoms geben zu Paramagnetismus Anlaß. Alle Atome (ausgenommen Fe und Ni) der hier untersuchten Halbleiter einschließlich der Zusatzelemente besitzen abgeschlossene innere Schalen, so daß ein derartiger Paramagnetismus nicht auftreten kann. Die Ausnahmen Eisen und Nickel werden in einer anderen Publikation behandelt.

4. Die *Valenzelektronen* sättigen in den hier besprochenen Halbleitern ihre Spins gegenseitig ab, so daß nur ein Diamagnetismus verbleibt. Die in den vorliegenden Untersuchungen auftretenden Fremdatome werden auf reguläre Gitterplätze eingebaut und nehmen mit einer entsprechenden Zahl Elektronen an den Bindungen teil. Dabei bleibt die Valenzelektronenkonfiguration erhalten und es ist keine merkliche Änderung dieses diamagnetischen Anteils zu erwarten. Ebenso wie für die inneren Schalen kann man für die Valenzelektronen einen konstanten, von der Natur der Störstoffe unabhängigen Beitrag annehmen. Daß die mit dem Einbau eines Fremdatoms verknüpften Gitterverzerrungen keine merklichen Suszeptibilitätsänderungen hervorrufen, machen auch die negativen Resultate von BUSCH<sup>10</sup> an verformtem Germanium wahrscheinlich.

5. *Störatome*, die eine andere Zahl Elektronen in *äußeren Schalen* besitzen als die Atome des Gitters, in das sie eingebaut sind, liefern eine Störstellensuszeptibilität, die in einer späteren Publikation abgehandelt wird\*. Dieser Beitrag der Störatome fällt weg, wenn sie soweit ionisiert sind (durch Elektronenabgabe bei Donatoren, Elektronenaufnahme bei Akzeptoren), daß ihnen gerade die korrekte Zahl Valenzelektronen zur Verfügung steht. Alle hier vorliegenden Messungen wurden mit solchen Störatomen und in solchen Temperaturbereichen ausgeführt, daß diese Bedingung erfüllt ist. Deshalb tragen nur die in der folgenden Ziffer 6 besprochenen freien Ladungsträger zu den gemessenen Suszeptibilitätsänderungen bei. Diese Bemerkung rechtfertigt die in den Abschnitten D bis F vorgenommene Auswertung.

6. *Freibewegliche Ladungsträger* liefern sowohl einen paramagnetischen als auch einen diamagnetischen Beitrag, der in Abschnitt C abgehandelt wird.

### C. Die magnetische Suszeptibilität freibeweglicher Elektronen in Halbleitern

Im Magnetfeld erlangt ein Gas freier oder quasifreier Elektronen ein magnetisches Moment, da sich die Elektronen auf Grund ihres mit dem

\* Vgl. <sup>9,17</sup>.

<sup>17</sup> MOOSER, E.: Phys. Rev. **100**, 1589 (1955). — GEIST, D.: Z. Naturforsch. **12a**, 873 (1957).

Spin verknüpften magnetischen Moments bevorzugt in Feldrichtung stellen. Die Quantenmechanik erlaubt nur die parallele bzw. antiparallele Einstellung zum Feld und es resultiert eine paramagnetische Suszeptibilität (PAULI<sup>18</sup>). Ferner ist im Gegensatz zum magnetfeldfreien Fall die Bahnbewegung freier oder quasifreier Elektronen im Magnetfeld in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung periodisch und damit Quantenbedingungen unterworfen. Die damit verknüpfte Verschiebung der Energieniveaus verursacht eine diamagnetische Suszeptibilität (LANDAU<sup>18</sup>).

Die Energieflächen der Elektronen im Leitungsband seien darstellbar durch

$$E = k^2 F(\vartheta, \varphi). \quad (1)$$

( $E$  Energie,  $k$  Betrag des Ausbreitungsvektors,  $\vartheta$  und  $\varphi$  Winkel im  $k$ -Raum). Dann ist die Volumsuszeptibilität

$$\begin{aligned} \kappa = & 2\mu_B^2 P(kT)^{\frac{1}{2}} F_{\frac{1}{2}}' \{ (\zeta - E_2)/kT \} + \\ & + \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{4\pi m^2}{h^4} \int \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} \right)^2 \right\} \frac{\partial f}{\partial E} d\mathfrak{k} \end{aligned} \quad (2)$$

mit

$$P = \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \frac{1}{2} F^{-\frac{3}{2}}(\vartheta, \varphi) \frac{1}{(2\pi)^3} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (3)$$

( $\mu_B = e\hbar/4\pi mc$  Bohrsches Magneton,  $m$  Masse des freien Elektrons,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  Plancksches Wirkungsquantum,  $k$  Boltzmann-Konstante,  $T$  absolute Temperatur,  $m^*$  effektive Masse der Elektronen im Kristall,  $F_{\frac{1}{2}}'(\eta) = dF_{\frac{1}{2}}(\eta)/d\eta$ ,

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \int_0^{\infty} \{ z^{\frac{1}{2}} / (1 + \exp(z - \eta)) \} dz^{19},$$

$E_2$  unterer Rand des Leitfähigkeitsbandes,  $\zeta$  Fermi-Energie.)

Im kubischen Kristall hat auch  $\kappa$  mindestens kubische Symmetrie, d. h., die Wahl der Achsen (ihre Bezifferung) ist gleichgültig. Berechnet man dreimal die Suszeptibilität mit jeweils zyklisch vertauschten Achsen, so erhält man durch Summation dieser Ausdrücke  $3\kappa_{\text{dia}}$ . Die Komponenten des reziproken Massentensors,  $T_{rs} = \partial^2 E / \partial k_r \partial k_s$ , die in der geschweiften Klammer stehen, treten dann zu einer Invarianten des reziproken Massentensors zusammen, für die die Hauptachsenform an-

<sup>18</sup> PAULI, W.: Z. Physik **41**, 81 (1927). — LANDAU, L.: Z. Physik **64**, 629 (1930).

<sup>19</sup> McDougall, J., u. E. C. Stoner: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **237**, 67 (1938). ( $F_{\frac{3}{2}}, F_{\frac{1}{2}} = F, F', F'', F'''$ .)

geschrieben werden darf\*. Geht man noch von  $d\xi$  auf  $dE$  über, so folgt

$$\left. \begin{aligned} 3\mathcal{N}_{\text{dia}} = & \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{4\pi m^2}{h^4} \int \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial E} E^{\frac{1}{2}} dE \times \\ & \times \int \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial K_1^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K_2^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial K_2^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K_3^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial K_3^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K_1^2} \right\} F^{-\frac{3}{2}}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (4) \\ & - \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{4\pi m^2}{h^4} \frac{1}{2} (kT)^{\frac{1}{2}} 3WF'_2 \left( \frac{\zeta - E_2}{kT} \right). \end{aligned} \right\}$$

$3W$  ist das letzte Integral von Formel (4). Es unterscheidet sich höchstens um konstante Faktoren von  $\langle f^2 \rangle_{\text{Av}}$  anderer Autoren<sup>9</sup>.

Die gesamte *Trägersuszeptibilität* wird

$$\mathcal{N} = 2\mu_B^2 (kT)^{\frac{1}{2}} F'_2 \left( \frac{\zeta - E_2}{kT} \right) P \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{\pi m^2}{h^4} \frac{W}{P} \right\}. \quad (5)$$

Die Elektronen im Leitungsband<sup>20-27</sup> von Si und Ge besitzen ihre geringste Energie (d.h. sind am unteren Rand des Bandes) nicht für den Ausbreitungsvektor  $\xi=0$ , sondern für mehrere, zu den Kristallachsen symmetrisch liegende Vektoren  $\xi_0$ . Für Germanium liegen diese Minima des Leitfähigkeitsbandes auf [111]-Richtungen des  $\xi$ -Raumes, bei Silizium auf [100]-Richtungen. Entwickelt man die Energie in der Umgebung der Minima nach Potenzen von  $\mathfrak{R} = \xi - \xi_0$ , so haben erst die quadratischen Glieder nichtverschwindende Koeffizienten. In dieser Näherung sind die Energieflächen Ellipsoide, der Zusammenhang zwischen Energie und Ausbreitungsvektor ist zwar richtungsabhängig im  $\mathfrak{f}$ -Raum, aber immer noch quadratisch wie bei quasifreien Elektronen. Die Gleichung der Energieflächen im Hauptachsensystem ist

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{K_x^2}{m_1} + \frac{K_y^2}{m_2} + \frac{K_z^2}{m_3} \right). \quad (6)$$

Durch die Anisotropie und Entartung werden die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Halbleiter komplizierter als in der Theorie mit

\* Die Hauptachsen können von  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängen.

<sup>20</sup> DEXTER, R. N., H. J. ZEIGER u. B. LAX: Phys. Rev. **104**, 637 (1957).

<sup>21</sup> DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **98**, 368 (1955).

<sup>22</sup> KIP, A. F.: Physica, Haag **20**, 813 (1954). — KITTEL, C.: Physica, Haag **20**, 829 (1954).

<sup>23</sup> LAX, BENJAMIN, H. J. ZEIGER u. R. N. DEXTER: Physica, Haag **20**, 818 (1954). — DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **92**, 827 (1953). — LAX, B., H. J. ZEIGER u. R. N. DEXTER: Phys. Rev. **93**, 1418 (1954).

<sup>24</sup> MEIBOOM, S., u. B. ABELES: Phys. Rev. **93**, 1121 (1954).

<sup>25</sup> MEIBOOM, S., u. B. ABELES: Physica, Haag **20**, 970 (1954).

<sup>26</sup> ABELES, B., u. S. MEIBOOM: Phys. Rev. **95**, 31 (1954).

<sup>27</sup> HERMANN, F.: Physica, Haag **20**, 801 (1954). — Proc. Inst. R. E. **43**, 1703 (1955).

skalarer Masse. Für die vorliegenden Untersuchungen werden Eigenwertdichte, Trägerdichte, magnetische Suszeptibilität und Hall-Koeffizient direkt benötigt, während Leitfähigkeit und Beweglichkeit zwar für die allgemeine Beurteilung des Materials wichtig, aber nicht von unmittelbarer Bedeutung sind. Der Hall-Koeffizient bereitet besondere Schwierigkeiten, da er nicht nur durch die Art der Energieflächen, sondern auch durch den Streumechanismus beeinflusst wird, dem die freien Träger unterliegen. Daraus resultiert eine schwer vermeidbare Unsicherheit in der Trägerdichtebestimmung, die in ungünstigen Fällen einen Faktor zwei betragen kann.

Für eine Schar von  $\alpha$  Rotationsellipsoiden mit den Halbachsen  $m_l$ ,  $m_t$  und  $m_i$  ist  $P = \alpha P_\alpha$ ,

$$P_\alpha = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_l m_t^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

und

$$W = 2 (2\pi)^3 P \hbar^4 (2m_t + m_l) / 3 m_t^2 m_l. \quad (8)$$

Die Gesamtzahl der Elektronen beträgt

$$n = 2 \int f(E) (2\pi)^{-3} d\mathbf{k}, \quad (9)$$

$$= 2 \left\{ \iint (2\pi)^{-3} \frac{1}{2} F^{-\frac{3}{2}}(\vartheta, \varphi) E^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \right\} f(E) dE, \quad (10)$$

$$= 2 P(kT)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{3}{2}} \{ (\zeta - E_2) / kT \}. \quad (11)$$

( $f(E)$  Fermi-Verteilung =  $1 / \{ 1 + \exp((\zeta - E) / kT) \}$ ).

Für den Spezialfall mit isotroper effektiver Masse  $m^*$  seien die Formeln explizit angeschrieben, da sie mehrfach benützt werden:

$$\kappa = (\mu_B^2 / 2\pi^2) (2m / \hbar^2)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} (m^* / m)^{\frac{3}{2}} \{ 1 - (m^2 / 3 m^{*2}) \} F_{\frac{3}{2}}'((\zeta - E_2) / kT); \quad (12)$$

$$n = (1 / 2\pi^2) (2m kT / \hbar^2)^{\frac{3}{2}} (m^* / m)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{3}{2}}((\zeta - E_2) / kT). \quad (13)$$

(Zur Suszeptibilität vgl. 28).

Für 4° K und geringe Trägerkonzentrationen sind die Konstanten  $m_l$  und  $m_t$  für Germanium und Silizium aus Cyclotronresonanzmessungen bekannt. Zur Prüfung, ob sich die magnetische Suszeptibilität mit diesen Konstanten beschreiben läßt, wurde sie mit Hilfe der eben mitgeteilten Formeln berechnet und mit den gemessenen Suszeptibilitäten verglichen. Dabei ergab sich durchaus nicht immer Übereinstimmung. Mögliche Gründe werden jeweils im Anschluß an die Messungen diskutiert. Unter diesen Umständen wurde darauf verzichtet, die eigentlich zuständigen

<sup>28</sup> ENZ, C. P.: Nuovo Cim., Ser. X 6, Suppl., Nr. 3 (1957). — SCHAFFROTH, M. R.: Helv. phys. Acta 24, 645 (1951). — SONDHEIMER, E. H., u. A. H. WILSON: Proc. Roy. Soc. Lond. A 210, 173 (1952). — BATES, L. F.: Modern Magnetism. Cambridge: Cambridge University Press 1951. — WONSOWSKI, S. W.: Moderne Lehrevom Magnetismus. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1956.

Formeln (5), (7) und (8) zur Berechnung von  $m_l$  und  $m_t$  aus den gemessenen Suszeptibilitäten heranzuziehen. Es wären ad-hoc Annahmen nötig gewesen, um das Verhältnis  $m_l:m_t$  bei den Ellipsoid-Energieflächen festzulegen; ohne eine solche Festlegung reicht die *eine* Formel für  $\chi$  nicht zur Bestimmung von *zwei* Parametern aus. Alle in den Tabellen 1—3 angegebenen effektiven Massen sind daher nach der Formel (12) für nur je eine Sorte quasifreier Elektronen berechnet unter Verwendung der Beziehung (13). Dieses Vorgehen erlaubt einen bequemen Vergleich der Messungen an einer Gruppe von Präparaten bezüglich Temperatur- oder Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Masse.

Soeben wurden die Formeln für die magnetische Suszeptibilität mitgeteilt, soweit sie für *quasifreie* Elektronen gelten. PEIERLS<sup>29</sup> hat die Berechnung auf den Fall *fast gebundener* Elektronen ausgedehnt und findet drei Terme

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3.$$

$\chi_1$  ist ein Ausdruck, wie er für gebundene Elektronen innerer Schalen gilt.  $\chi_3$  entspricht der Suszeptibilität (quasi-) freier Träger, die im vorhergehenden Abschnitt ausführlich angeschrieben wurde.  $\chi_2$  ist ein Term der ungefähren Größe<sup>30</sup>  $\chi_2 \approx (m/m^*)\chi_1$ . Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde angenommen, daß die Träger als quasifrei betrachtet werden können und nur der dritte Term auftritt.

Bei Indiumarsenid hat man Grund zu der Annahme, daß die Energie nicht quadratisch vom Betrag der Wellenzahl abhängt<sup>31, 32</sup>. Nur die ganz allgemeinen Formeln für die Trägerdichte (9) und für die Suszeptibilität bleiben erhalten. Die so wichtige Transformation auf  $E$ ,  $\vartheta$  und  $q$  wird in der obigen einfachen Form unmöglich und an Stelle von  $P$  und  $W$  und der Funktionen  $F_{\frac{1}{2}}$  und  $F'_{\frac{1}{2}}$  treten wesentlich kompliziertere Ausdrücke.

Erst wenn die Elektronenkonzentration so hoch ist, daß die Fermi-Energie merklich ins Leitfähigkeitsband hineinrückt (der Halbleiter also entartet ist) kann man die Fermi-Statistik in der Näherung für  $T=0$  anwenden und gelangt wieder zu einfachen Formeln. Der Formalismus der effektiven Masse bleibt anwendbar, wenn man zuläßt, daß die Masse vom Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  bzw. der Energie  $E$  abhängt. Die Energieflächen sollen weiterhin Kugeln sein, so daß  $E$  nur vom Betrag von  $\mathbf{k}$  abhängt, sonst jedoch beliebig sei

$$E = E(|\mathbf{k}|) = \hbar^2 k^2 / 2m_1. \quad (14)$$

Für die Ableitungen schreibt man bequemerweise

$$dE/dk = \hbar^2 k / m_2 \quad \text{und} \quad d^2E/dk^2 = \hbar^2 / m_3. \quad (15) \quad (16)$$

<sup>29</sup> PEIERLS, R.: Z. Physik **80**, 763 (1933); **81**, 186 (1933).

<sup>30</sup> SEITZ, F.: Modern theory of solids, p. 594. New York: McGraw-Hill Book Comp. Inc. 1940.

<sup>31</sup> STERN, F.: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **2**, 347 (1957).

<sup>32</sup> BOWERS, R.: Halbleiterkonferenz, Rochester, 1958.

( $m_2$  und  $m_3$  sind von  $m_1$  verschieden und ebenfalls *Funktionen* von  $E$ .)  
Im Rahmen der Fermi-Statistik für  $T=0$  folgt dann Eigenwertdichte

$$D(E) = 2^{-\frac{1}{2}} \pi^2 \hbar^{-3} m_1^{\frac{1}{2}} m_2 E^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Elektronenkonzentration

$$n = 3^{-1} \pi^{-2} 2^{\frac{3}{2}} \hbar^{-3} m_1^{\frac{3}{2}} \zeta^{\frac{3}{2}} \quad (18)$$

Hall-Koeffizient

$$R = (1/3 e n) (2 + m_2/m_3) \quad (19)$$

magnetische Suszeptibilität\*

$$\kappa = 3^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} \hbar^{-3} \mu_B^2 m_2 n^{\frac{1}{2}} \{1 - (m/9m_2) (2m/m_3 + m/m_2)\}. \quad (20)$$

Bei der Herleitung der letzten Formel ist zu beachten, daß zwar die Energiefläche, nicht aber der Massentensor, isotrop ist.

Es erscheint fraglich, ob die Landau-Peierls-Formel, die dieser Suszeptibilitätsberechnung zugrunde liegt, überhaupt auf ein nichtparabolisches Band angewendet werden kann<sup>33</sup>. Die bei den betroffenen Experimenten mitgeteilte Auswertung kann deshalb nur als provisorisch betrachtet werden.

Leitfähigkeit  $\sigma$  und Hall-Koeffizient  $R$  eines in der Störleitung befindlichen Halbleiters sind mit der Trägerkonzentration  $n$  und der Beweglichkeit  $\mu$  verknüpft gemäß ( $e$  Elementarladung)

$$\sigma = e \mu n, \quad (21)$$

$$R = \pm r A / e n \begin{matrix} p\text{-Typ} \\ n\text{-Typ.} \end{matrix} \quad (22)$$

Die Faktoren  $r$  und  $A$  tragen dem Einfluß der Streuung und der Anisotropie der Energieflächen Rechnung. Für Rotationsellipsoide mit den Achsen  $m_l$ ,  $m_t$  und  $m_l$  ist das Achsenverhältnis  $V = m_l/m_t$  und der Faktor  $A$  wird

$$A = 3 V(V+2)/(2V+1)^2.$$

Aus den Cyclotronresonanzmassen erhält man für

$$\text{Germanium } A = 0,79$$

$$\text{Silizium } A = 0,87.$$

Dieser  $A$ -Faktor wurde in den entsprechenden Auswertungen berücksichtigt (Tabelle 1 und 2). Für Indiumarsenid wurde  $A=1$  gesetzt. Inzwischen bekannt gewordene Messungen der Druckabhängigkeit des

\* In Formel (2) von <sup>46</sup> muß  $m_2$  statt  $m_1$  stehen.

<sup>33</sup> BOWERS, R.: Bull. Amer. Phys. Soc. **3**, 130 (1958). — BOWERS, R., u. Y. YAFET (im Erscheinen). — HEBBORN, I.E., u. E.H. SONDHEIMER: Phys. Rev. Lett. **2**, 150 (1959).

spezifischen Widerstandes von InAs rechtfertigen diesen Ansatz<sup>34</sup>. Der Faktor  $r$  enthält den kombinierten Einfluß von Streumechanismus und Entartungsgrad der Träger. Für reine Boltzmann-Statistik und reine Gitterstreuung ist

$$r = 3\pi/8 = 1,18.$$

Für reine Boltzmann-Statistik und reine Störstellenstreuung ist

$$r = 318\pi/512 = 1,93.$$

Beim allmählichen Übergang vom einen zum anderen Streumechanismus durchläuft  $r$  ein Minimum. Geht man bei reiner Störstellenstreuung vom

nichtentarteten zum entarteten Trägergas über, so fällt  $r$  monoton auf 1 ab. Ob diese Aussage für beliebig gemischte Streuung gilt, ist nicht bekannt. Fig. 1 vermittelt eine Anschauung des Verhaltens von  $r$ . Dick ausgezogene Kurven sind berechnet<sup>35</sup>, dünne vermutet. Für Ge und Si ist das Leitfähigkeitsverhalten eingehend untersucht<sup>36</sup>. An Hand des Diagramms wurden die  $r$ -Werte ausgewählt, die am besten angemessen erschienen. Konstanz der Trägerkonzentration unabhängig von der

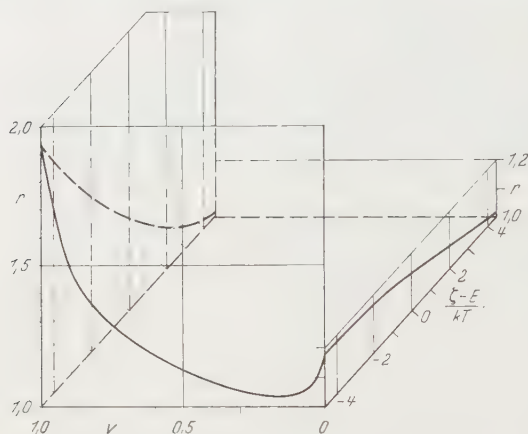


Fig. 1. Abhängigkeit des Faktor  $r = (eRn)/A$  vom Streumechanismus  $v = q_{ion}/(q_{ion} + q_{th})$  und vom Entartungsgrad  $(\zeta - E_L)/kT$  bzw.  $(E_F - \zeta)/kT$  (s. Fußnote 35).  $e$  Elementarladung,  $R$  Hall-Koeffizient,  $n$  Trägerdichte,  $A$  Anisotropiefaktor,  $q_{ion}$  spezifischer Widerstand für reine Ionenstreuung,  $q_{th}$  spezifischer Widerstand für reine Gitterstreuung,  $\zeta$  Fermi-Energie,  $E_L$  unterer Rand des Leitfähigkeitsbandes,  $E_V$  oberer Rand des Valenzbandes,  $k$  Boltzmann-Konstante,  $T$  absolute Temperatur

Temperatur wurde bei allen Untersuchungen der Elektronenssuszeptibilität vorausgesetzt, denn die entsprechenden Präparate waren mit Störatomen sehr geringer Aktivierungsenergie dotiert. Überdies fällt bei hohen Störstoffkonzentrationen die Aktivierungsenergie auf null ab.

<sup>34</sup> TUZZOLINO, A. J.: Phys. Rev. **112**, 30 (1958).

<sup>35</sup> JOHNSON, V. A., u. K. LARK-HOROVITZ: Phys. Rev. **82**, 977 (1951). — JONES, H.: Phys. Rev. **81**, 149 (1951).

<sup>36</sup> CONWELL, E. M.: Proc. Inst. R. E. **40**, 1327 (1952). — DEBYE, P. P., u. E. M. CONWELL: Phys. Rev. **93**, 693 (1954). — PRINCE, M. B.: Phys. Rev. **92**, 681 (1953); **93**, 1204 (1954). — MORIN, F. J., u. J. P. MAITA: Phys. Rev. **94**, 1525 (1954). — LUDWIG, G. W., u. R. L. WATTERS: Phys. Rev. **101**, 1699 (1956).

### D. Elektronen in Silizium\*

Die Messungen wurden mit der speziellen, für Differenzmessungen eingerichteten Waage ausgeführt. Gemessen wurde der Suszeptibilitätsunterschied der n-dotierten Präparate Nr. 1029 und Nr. 534A gegenüber den reinen Präparaten Nr. 498A und Nr. 498B. Alle Angaben sind in der Tabelle 1 enthalten, in die noch das reine Präparat Nr. 721 aufgenommen ist, das ebenfalls mit Nr. 498A und 498B verglichen wurde\*\*.

Die Trägerdichten der undotierten Präparate sind so gering, daß sie für die vorliegende Auswertung völlig zu vernachlässigen sind.

Die Massenunterschiede zwischen den Präparaten werden bei der Auswertung streng berücksichtigt. Der Massenunterschied (Zeile 11) zwischen 498A und 498B dient zur Eichung. Präparat 721 müßte eine mit 498 übereinstimmende Suszeptibilität besitzen. Die geringe eingetragene  $\Delta\chi$ -Differenz (Zeile 12) entspricht der Meßunsicherheit wie sie für eine Einzelmeßserie zu erwarten ist. Die für Nr. 1029 angegebenen Toleranzen der  $\Delta\chi/\chi$ -Werte entsprechen der Differenz der beiden durchgeführten Meßserien. Die Abweichungen waren in diesem Fall ungewöhnlich hoch. Bei der tiefen Temperatur mag die dort starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität n-dotierten Siliziums mitverantwortlich gewesen sein.

Die Hall-Effektmessung (Zeile 4) war bei den vorliegenden hoch dotierten Präparaten höchstens auf  $\pm 10\%$  genau möglich. Der Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Elektronendichte, in den die Wahl des Faktors  $r$  (Zeile 6) eingeht, stimmt mit den von BACKENSTOSS<sup>39</sup> publizierten Messungen gut überein. Der Anisotropiefaktor  $A$  (Zeile 7) trägt der Art des Leitfähigkeitsbandes von Silizium Rechnung. Die Energieflächen werden als nach  $\langle 100 \rangle$  orientierte Rotationsellipsoide mit dem Achsenverhältnis 1:5 angesehen<sup>20-22</sup>. Die Trägerdichten wurden ohne Rücksicht auf die gemessenen Hall-Koeffizienten als Temperaturunabhängig betrachtet, da im untersuchten Temperaturbereich die Störstellen sämtlich ionisiert sind.

Die gesamten gemessenen Suszeptibilitätsdifferenzen ( $\Delta\chi$ -Werte) wurden voll den freien Ladungsträgern zugeschrieben. Wie aus der Diskussion in Abschnitt B hervorgeht, ist das zweifellos berechtigt.

Eine *erste* (vereinfachte) Auswertung berücksichtigt nur die Vielfachheit der Energieflächen (3 bzw. 6 Ellipsoide), läßt jedoch die Anisotropie außer acht. Dann läßt sich nach den Formeln (12) und (13) eine effektive Masse berechnen (Zeilen 17 und 18). In Anbetracht der hier nur mäßigen Meßgenauigkeit sind die Unterschiede nicht signifikant. Man muß schließen, daß die effektive Masse 0,35 beträgt und im wesentlichen temperaturunabhängig ist zwischen 140 und 300° K. Ob eine Abhängigkeit von der Trägerdichte besteht, kann nicht entschieden werden, da die Dichten in den beiden Präparaten nahezu gleich sind (vgl. <sup>40</sup>).

\* Vorläufige Mitteilung<sup>37,38</sup>.

\*\* Präparate der Firma Standard Elektrik Nürnberg und der Firma Siemens-Halske.

<sup>37</sup> GEIST, D.: Naturwiss. **45**, 33 (1958). — Halbleiterkonferenz Brüssel 1958.

<sup>38</sup> GEIST, D.: Physikertagung Essen 1958.

<sup>39</sup> BACKENSTOSS, GERHARD: Phys. Rev. **108**, 1416 (1957).

<sup>40</sup> VASILEFF, H.D.: Phys. Rev. **105**, 441 (1957).

Tabelle 1. Elektronen-

1 Präparatnummer . . . . .	534 A	
2 Zusatzelement . . . . .	As	
Temperatur . . . . .	297° K	140° K
3 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	0,008	0,008
4 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .	- 0,93	- 1,0
5 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .	116	125
6 $r$ -Faktor . . . . .	1,03	1,1
7 $A$ -Faktor . . . . .	0,87	0,87
8 Elektronenkonzentration $n$ ; $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	$5,4 \cdot 10^{18}$	
9 Länge mm . . . . .	6,190	
10 Durchmesser mm . . . . .	4,305	
11 Masse mg . . . . .	199,87	
Temperatur . . . . .	297° K	141° K
12 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ . . . . .	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$
13 Elektronensuszeptibilität $\chi_{\text{El}}$ ; $\text{cgs}_m$ . . . . .	$- 8,5 \cdot 10^{-9}$	$- 1,23 \cdot 10^{-8}$
14 $\kappa_{\text{El}}$ ; $\text{cgs}_m$ ( $\kappa = \chi \cdot \varrho$ ) . . . . .	$- 1,99 \cdot 10^{-8}$	$- 2,86 \cdot 10^{-8}$
15 Cyclotronresonanz 4° K $\kappa_{\text{th}}$ (3 Ellipsoide)	$- 3,15 \cdot 10^{-8}$	$- 5,76 \cdot 10^{-8}$
16 $\kappa_{\text{th}}$ (6 Ellipsoide) . . . . .	$- 3,54 \cdot 10^{-8}$	$- 6,35 \cdot 10^{-8}$
17 Effektive Masse $m^*/m$ (3 Ellipsoide) . . . . .	0,33	0,36
18 $m^*/m$ (6 Ellipsoide) . . . . .	0,34	0,37
19 Stoßzeit $\tau$ ; sec. . . . .	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$
20 Nummern der Messungen . . . . .	53—55	

Zeile 2 bis 8 elektrische Eigenschaften; Zeile 9 und 10 mechanische Maße der Präparate vor dem Ätzen; Zeile 11 Masse nach dem Ätzen (bei den Messungen); Zeile 12 bis 14 gemessene Suszeptibilitätsdifferenz und daraus bestimmte Massen- ( $\chi$ ) bzw. Volumsuszeptibilität ( $\kappa$ ) der Elektronen; Zeile 15 und 16 aus den Cyclotronresonanzmassen errechnete Vergleichswerte für die Suszeptibilität; Zeile 17 bis 19 nach der isotropen Theorie gerechnete effektive Massen und Stoßzeiten. — Dichte von Si  $\varrho = 2,33 \text{ g/cm}^3$ . — Massensuszeptibilität von Si\* bei 297° K  $\chi_0 = - 1,11 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ , bei 141° K  $\chi_0 = - 1,146 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ . — Cyclotronresonanzmassen für Si\*\*  $m_l = 0,98m$ ,  $m_t = 0,19m$ .

\* BUSCH, G.A.: In Halbleiter und Phosphore, Kolloquium 1956 Garmisch-Partenkirchen. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn.

\*\* DEXTER, ZEIGER u. LAX: Phys. Rev. **104**, 637 (1957). — DRESSELHAUS, KIP u. KITTEL: Phys. Rev. **98**, 368 (1955).

## leitendes Silizium

1020 P		721	498 A	498 B
297° K	94° K	297° K	297° K	297° K
0,011	0,015	$> 10^3$	$\sim 23$	$\sim 23$
- 1,94	- 1,94			
176	129			
1,0	1,0			
0,87	0,87			
$2,8 \cdot 10^{18}$		$< 10^{15}$	$< 10^{15}$	$< 10^{15}$
6,215		6,218	6,200	6,200
4,309		4,318	4,303	4,305
200,41		200,62	201,79	199,84
297° K	141° K	297° K	141° K	
$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$- 0,11 \cdot 10^{-2}$	$- 0,04 \cdot 10^{-2}$	
$- 3,9 \cdot 10^{-9}$	$- 8,0 \cdot 10^{-9}$			
$- 9,1 \cdot 10^{-9}$	$- 1,86 \cdot 10^{-8}$			
$- 18,4 \cdot 10^{-9}$	$- 3,29 \cdot 10^{-8}$			
$- 18,8 \cdot 10^{-9}$	$- 3,58 \cdot 10^{-8}$			
0,36	0,34			
0,36	0,35			
$3,6 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$			
97—99, 103—105		91—93		

Auf Grund der Struktur der Gln. (12) und (13) für die Volumsuszeptibilität  $\kappa$  und die Trägerdichte  $n$  für skalare effektive Masse erweist es sich als unmöglich aus den Parametern der Energieflächen wie sie von den Cyclotronresonanzexperimenten<sup>20-22</sup> geliefert werden, einen Mittelwert zu bilden, mit dem diese Gleichungen erfüllt werden könnten. Bildet man nämlich aus den Masseparametern  $m_l$ ,  $m_t$  und  $m_z$  eines Ellipsoids die Größen

$$A = (m_l m_t^2 / m^3)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$B = (m_l m_t^2 / m^3)^{\frac{1}{2}} \{1 - m^2 (2m_l + m_t) / 9m_l^2 m_t\},$$

so erkennt man, daß es keine aus  $m_l$  und  $m_t$  zu bildende Kombination  $m^*$  gibt, für die die Größen  $A' = (m^*/m)^{\frac{3}{2}}$  und  $B' = (m^*/m)^{\frac{3}{2}} (1 - m^2/3m^{*2})$  gleichzeitig die

Bedingungen erfüllten

$$A' = A \quad \text{und} \quad B' = B;$$

denn aus jeder dieser Gleichungen kann man je einen Wert  $m^*$  berechnen und diese  $m^*$ -Werte brauchen im allgemeinen nicht übereinzustimmen.

Um in einer zweiten (konsequenten) Auswertung trotzdem einen Vergleich zwischen den Cyclotronresonanzexperimenten und den Suszeptibilitätsmessungen zu ermöglichen, wurden aus den gemessenen Träger-

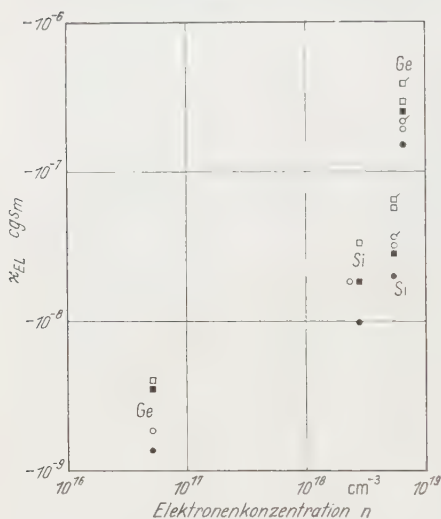


Fig. 2. Magnetische Volumsuszeptibilität  $\chi$  der Elektronen in Silizium und Germanium. Kreise 297° K, Quadrate 141° K. 1. ● ■ Meßwerte; 2. falls beide Zeichenpaare auftreten ○ □ aus Cyclotronresonanzmassen berechnet für 8 Ellipsoide in Ge, für 6 Ellipsoide in Si. ○ □ aus Cyclotronresonanzmassen berechnet für 4 Ellipsoide in Ge, für 3 Ellipsoide in Si. 3. falls nur dieses Zeichenpaar auftritt ○ □ aus Cyclotronresonanzmassen berechnet, Zahl der Ellipsoide 3, 4, 6 oder 8. Für die berechneten Punkte benutzte Werte (s. Fußnoten 20, 21): Si  $m_l = 0,98 m$ ;  $m_t = 0,19 m$ . Ge  $m_l = 1,64 m$ ;  $m_t = 0,082 m$

gedichten  $n$  (genauer: Hall-Koeffizienten) und den Werten der longitudinalen und transversalen Masse  $m_l$  und  $m_t$  „theoretische“ Volumsuszeptibilitäten berechnet (vgl. Fig. 2) sowohl für ein Modell mit drei als auch mit sechs Scharen von Ellipsoiden [Formeln (5), (7) und (8)]. Diese  $\kappa$ -Werte sind in Zeile 15 und 16 der Tabelle 1 eingetragen. Die für drei bzw. sechs Ellipsoide bestimmten Werte unterscheiden sich voneinander verhältnismäßig wenig; dagegen weichen beide Werte erheblich von den experimentell gemessenen Volumsuszeptibilitäten ab. Für die untersuchten Präparate müssen also bei den angegebenen Temperaturen (297 bzw. 141° K) Massenparameter gelten, die sich von den Cyclotronresonanzwerten wesentlich unterscheiden.

Eine erste Erklärungsmöglichkeit stützt sich auf die Unterschiede der Trägerdichten bei den beiden Messungen.

Im Gegensatz zu den hier benützten hochdotierten Präparaten wird bei Resonanzmessungen sehr viel reineres Material verwendet. Eine nichtparabolische Gestalt des Leitfähigkeitsbandes könnte dann für den Effekt verantwortlich sein, da bei starker Dotierung auch Zustände merklich über dem unteren Bandrand besetzt werden. Gleichzeitig tritt ein Temperatureffekt auf, weil sich mit der Temperatur die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Niveaus verändert. Dann ändert sich auch die als Mittelwert über die verschiedenen besetzten Zustände gebildete Masse.

Nimmt man dagegen bei einem zweiten Erklärungsversuch ein streng parabolisches Band an, so muß man eine Verringerung der Parabelkrümmung beim Übergang von 4° K zu über 100° K postulieren, um den gemessenen Effekt zu erklären. Ob die geringe Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur die Art der Energieflächen so einschneidend beeinflussen kann, erscheint fraglich.

Wegen der großen Unterschiede zwischen den experimentellen und den theoretisch abgeleiteten Suszeptibilitäten ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob drei oder sechs Scharen von Ellipsoiden vorhanden sind (oder anders formuliert, ob drei oder sechs Minima des Leitfähigkeitsbandes existieren<sup>41</sup>).

Man beachte noch, daß die effektiven Massen die z.B. in die Eigenwertdichte oder Dielektrizitätskonstante eintreten, untereinander und von der hier auftretenden Masse verschieden sind. In Zeile 19, Tabelle 1 sind die Stoßzeiten eingetragen, die sich nach der einfachen Drude-Lorentz-Theorie aus Beweglichkeit  $\mu$  und effektiver Masse  $m^*$  ergeben. Mehr als die Größenordnung geben diese Werte allerdings nicht an im Hinblick auf die nur approximative Gültigkeit der benützten Formel und die Meßfehler der experimentellen Werte.

### E. Elektronen in Germanium\*

Gemessen wurde mit drei Gruppen von Präparaten bestehend aus reinem (bei Zimmertemperatur eigenleitendem) Germanium, schwach dotiertem Germanium und stark dotiertem Germanium\*\* (Tabelle 2 und Fig. 2).

Nr. 133 (stark n) wurde lediglich mit Nr. 119 und 129, dagegen das Paar 112 und 114 (schwach n) mit allen reinen Proben verglichen. Im letzteren Falle wurden nicht nur massenverschiedene *reine* Präparate, sondern auch die *beiden dotierten* Proben 112 und 114, die ihrerseits verschiedene Massen besitzen, zur Eichung herangezogen. Die insgesamt sieben Meß-Serien wurden gemittelt. Der wahrscheinliche Fehler ergab sich zu  $\pm 0,03\%$  (bei  $141^\circ\text{K}$ :  $\pm 0,04\%$ ) der Gesamtsuszeptibilität. Er enthält sowohl die Meßungenauigkeit der magnetischen Kraftmessungen als auch die Fehler der Magnetlage, der Präparatlage und der Präparatgestalt. Bei einer mechanisch und thermisch günstigeren Aufstellung der Apparatur dürfte sich dieser Fehler noch weiter verringern lassen.

Im gegenwärtigen Zustand der Apparatur stellt dieser Wert die höchste erreichbare Genauigkeit dar. Er besagt, daß Massensuszeptibilitätsunterschiede  $\Delta\chi = 3 \cdot 10^{-11} \text{ cgs}_m$  noch feststellbar sind. Durch Vergrößern des Präparates ließe sich dieser Wert noch verbessern.

\* Vorläufige Mitteilung<sup>37,38</sup>.

\*\* Die Präparate Nr. 111, 112 und 114 stammen von der Firma Standard Elektrik Nürnberg, die übrigen wurden selbst hergestellt. — Herrn cand. phys. P. GROSSE danke ich für seine Mitarbeit bei der Züchtung der Kristalle.

<sup>41</sup> SONDER, E., u. D.K. STEVENS [Phys. Rev. **110**, 1027 (1958)] kommen zu dem Schluß, daß sechs Minima vorliegen.

Tabelle 2. *Elektronen-*

1 Präparatnummer . . . . .	133 As 3'/4'	
2 Zusatzelement . . . . .	As	
Temperatur . . . . .	293° K	136° K
3 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	0,00225	0,00239
4 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .	-0,835	-0,874
5 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .	371	365
6 $r$ -Faktor . . . . .	1,1	1,15
7 $A$ -Faktor . . . . .	0,79	0,79
8 Elektronenkonzentration $n$ ; $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	$6,5 \cdot 10^{18}$	
9 Länge mm . . . . .	5,174	
10 Durchmesser mm . . . . .	3,191	
11 Masse mg . . . . .	199,07	
Temperatur . . . . .	297° K	141° K
12 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ . . . . .	$26,6 \cdot 10^{-2}$	$43 \cdot 10^{-2}$
13 Elektronenssuszeptibilität $\chi_{\text{El}}$ ; $\text{cgs}_m$ . . . . .	$-2,82 \cdot 10^{-8}$	$-4,7 \cdot 10^{-8}$
14 $\chi_{\text{El}}$ ; $\text{cgs}_m$ ( $\chi = \chi \cdot \varrho$ ) . . . . .	$-1,51 \cdot 10^{-7}$	$-2,53 \cdot 10^{-7}$
15 Cyclotronresonanz 4° K $\kappa_{\text{th}}$ (4 Ellipsoide) . . . . .	$-1,9 \cdot 10^{-7}$	$-2,9 \cdot 10^{-7}$
16 $\kappa_{\text{th}}$ (8 Ellipsoide) . . . . .	$-2,1 \cdot 10^{-7}$	$-3,8 \cdot 10^{-7}$
17 Effektive Masse $m^*/m$ . . . . .	0,145 (0,14 ... 0,15)	0,12 (0,11 ... 0,125)
18 $(m/m^*)^2$ . . . . .		
19 Stoßzeit $\tau$ ; sec. . . . .	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
20 Nummern der Messungen . . . . .	109—111, 115—117	

Die Auswertung erfolgte ebenso wie beim elektronenleitenden Silizium. Für Nr. 112 und 114 wurde<sup>42</sup> reine Gitterstreuung bei Zimmertemperatur angenommen

<sup>42</sup> MADELUNG, O.: Handbuch der Physik, Bd. XX. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

## leitendes Germanium

112, 114 L 626 As		111 L 421	119 Zn 10	120 Ni 10	121 Fe 11	129 Zn 1 A	130 Zn 1 B
295° K	120° K	293° K	293° K	130° K	293° K	293° K	293° K
0,0605	0,027	~13	35,9		~50	~50	~50
-113	-143		1,14 · 10 <sup>5</sup>	9,8 · 10 <sup>4</sup>			
1890	5300		3180				
1,18	1,51						
0,79	0,79						
5,2 · 10 <sup>16</sup>		~1,5 · 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>
5,195; 5,399		5,193	5,200	5,200	5,195	5,138	5,127
3,220; 3,308		3,170	3,185	3,195	3,200	3,190	3,155
199,99; 201,96		200,08	199,52	199,84	200,02	200,56	199,21
297 °K	141 °K	<p>Zeile 2 bis 8 elektrische Eigenschaften;            Zeile 9 und 10 mechanische Maße der Präparate            vor dem Ätzen; Zeile 11 Masse nach dem Ätzen            (bei den Messungen); Zeile 12 bis 14 gemessene            Suszeptibilitätsdifferenz und daraus bestimmte            Massen- (<math>\chi</math>) bzw. Volumsuszeptibilität (<math>\kappa</math>) der            Elektronen; Zeile 15 und 16 aus den Cyclotron-            resonanzmassen errechnete Vergleichswerte für            die Suszeptibilität; Zeile 17 bis 19 nach der            isotropen Theorie gerechnete effektive Massen            und Stoßzeiten. — Dichte von Germanium  <math>\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3</math>. — Massensuszeptibilität von Ge            bei 297° K <math>\chi_0 = -1,06 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m</math>, bei 141° K  <math>\chi_0 = -1,09 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m</math>. — Cyclotronresonanz-            massen für Ge* <math>m_i = 1,64 m</math>, <math>m_i = 0,082 m</math>.</p>					
(0,24 ± 0,03) · 10 <sup>-2</sup>	(0,61 ± 0,04) · 10 <sup>-2</sup>						
-2,54 · 10 <sup>-10</sup>	-6,71 · 10 <sup>-10</sup>						
-1,36 · 10 <sup>-9</sup>	-3,59 · 10 <sup>-9</sup>						
-1,83 · 10 <sup>-9</sup>	-3,85 · 10 <sup>-9</sup>						
0,1553	0,1398	<p>* DEXTER, ZEIGER u. LAX: Phys. Rev. <b>104</b>,            637 (1957). — DRESSELHAUS, KIP u. KITTEL:            Phys. Rev. <b>98</b>, 368 (1955).</p>					
41,4	51,1						
1,7 · 10 <sup>-13</sup>	4,2 · 10 <sup>-13</sup>						
10—13, 15, 18—20, 29—35, 83—85, 87—89							

und dementsprechend der Faktor  $r$  (Zeile 6) zu  $3\pi/8 = 1,18$  angesetzt. Nr. 133 besitzt gemischte Streuung und ist teilweise entartet, so daß  $r = 1,1$  angemessen erscheint (vgl. Fig. 1). Zur Bestimmung der Trägerzahl (Zeile 8) wurden die Zimmertemperaturwerte des Hall-Koeffizienten herangezogen, da sie sich genauer bestimmen ließen als die Tieftemperaturwerte. In Anbetracht der geringen

Aktivierungsenergie von Arsen in Germanium von höchstens<sup>43</sup> 0,012 eV muß die Trägerzahl als völlig konstant angenommen werden im vorliegenden Temperaturbereich. Die  $r$ -Werte für 141° K wurden aus Trägerdichte und Hall-Koeffizient zurückgerechnet und scheinen akzeptabel.

Cyclotronresonanzmessungen<sup>20-23, 44</sup> und eine Analyse der magnetischen Widerstandsänderungen<sup>24, 25</sup> liefern für das Leitfähigkeitsband von Germanium als Energieflächen Scharen von Rotationsellipsoiden die nach  $\langle 111 \rangle$  orientiert sind. Das Achsenverhältnis soll 1:20 betragen. Dementsprechend ist der Anisotropiefaktor  $A = 0,79$  (Zeile 7). Nimmt man vier Scharen von Ellipsoiden an, so erhält man die in Zeile 17 von Tabelle 2 eingetragenen effektiven Massen. Die Wahl von vier (und nicht acht) Ellipsoiden wird unten begründet.

Zwei Ergebnisse sind zu beachten: *erstens*: die sowohl bei Nr. 112/114 als auch bei Nr. 133 festgestellte *Temperaturabhängigkeit* der effektiven Masse (Zeile 17) muß als signifikant betrachtet werden. Wie soeben auseinandergesetzt wurde, ist die Trägerzahl streng konstant. Dann bestimmt ausschließlich die  $\Delta\chi$ -Messung die Temperaturabhängigkeit. Die  $\Delta\chi$ -Werte sind jedoch genau genug, um eine Zunahme der effektiven Masse mit wachsender Temperatur sicherzustellen. Zur Erklärung kann man dieselben Argumente anführen, die beim elektronenleitenden Silizium diskutiert wurden (Abschnitt D) (vgl. <sup>40</sup>).

Diese Temperaturabhängigkeit konnte von anderen Autoren nicht festgestellt werden, weil die Meß- bzw. Auswerteverfahren nicht geeignet waren. Stets wurde der Absolutwert der Suszeptibilität mit mäßiger (etwa 1%) Genauigkeit ermittelt, so daß eine Differenzbildung zur Suszeptibilitätsbestimmung der Elektronen keine brauchbaren Werte liefern konnte. Deshalb zogen diese Autoren die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zur effektiven Masse-Bestimmung heran. Eine solche Auswertung setzt jedoch voraus, daß eine konstante effektive Masse vorliegt. Eine de facto vorhandene Temperaturabhängigkeit der effektiven Masse macht sich dann höchstens dadurch bemerkbar, daß die Angleichung von gemessener und gerechneter Kurve im  $\ln \chi - 1/T$ -Diagramm nicht im ganzen Temperaturbereich gelingt.

*Zweitens*: daß eine *Trägerdichteabhängigkeit* der effektiven Masse existiere, kann man aus den vorliegenden Messungen *nicht* zwingend behaupten. Beim Vergleich der  $m^*/m$ -Werte für Nr. 112/114 und 133 muß man beachten, daß die Trägerdichten für den ermittelten  $m^*$ -Wert mit verantwortlich sind. Die Genauigkeit der  $n$ -Bestimmung ist jedoch mit ihrem  $\pm 10\%$ -Fehler behaftet. Diese Ungenauigkeit geht bemerkenswerterweise nur zu einem Teil auf Meßfehler zurück. Die Ungewißheit des Faktors  $r$  ist mindestens ebenso schädlich. Leider sind von dem  $r$ -Diagramm (Fig. 1) nur die Ränder bekannt, während noch weitere Werte im

<sup>43</sup> BURTON, J.A.: *Physica*, Haag **20**, 845 (1954). Effect of impurities and imperfections in semiconductors. Impurities and imperfections, American Society for metals, Cleveland, 1955. — DUNLAP, W. CRAWFORD, jr.: Impurities in germanium. Progress in semiconductors, vol. 2. London: Heywood & Co. 1957.

<sup>44</sup> BAGGULEY, D.M.S., J.A. POWELL and D. J. TAYLOR: *Proc. Phys. Soc. A* **70**, 759 (1957).

Innern von Wichtigkeit wären. Will man die Abhängigkeit als reell ansehen, so kann man an einen Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Bandstruktur denken. Die bisherigen Rechnungen von HERMAN<sup>27</sup> nach der orthogonized plane wave method (OPW) ergeben den Verlauf des Bandes in der Umgebung des Minimums jedoch nicht genügend genau, um Abweichungen von der Parabelgestalt (vom  $E \sim k^2$ -Verlauf) festzustellen. Die starken Änderungen von  $m^*$ , die STEVENS et al.<sup>9</sup> mitgeteilt haben, treten hier nicht auf. BOWERS<sup>4</sup> vermutet, daß der Stevenssche Befund auf unbefriedigende Berechnung der Trägerdichten zurückgeht. Außerdem lassen sich die von STEVENS et al.<sup>9</sup> mitgeteilten  $\langle f_e^2 \rangle_{AV}$ -Werte (vgl. Abschnitt C) nur im Bereich der Boltzmann-Statistik willkürfrei berechnen. Einige Präparate von STEVENS et al.<sup>9</sup> liegen nicht in diesem Bereich.

Berechnet man mit den Massenparametern, die aus den Cyclotronresonanzmessungen<sup>21-23</sup> bestimmt wurden und den gemessenen Hall-Koeffizienten die Volumsuszeptibilität [Formeln (5), (7) und (8)], so erhält man die in Zeile 15 und 16 von Tabelle 2 angegebenen „theoretischen“ Werte (s. auch Fig. 2). Bei kleinen Trägerdichten (im Bereich der Boltzmann-Statistik) ist es gleichgültig, ob man vier oder acht Ellipsoide ansetzt. Wenn bei großen Trägerdichten Entartung merklich wird, unterscheiden sich die berechneten Werte. Wie man sieht, weichen die für acht Ellipsoide gerechneten  $\kappa$ -Werte wesentlich weiter von den experimentellen Werten ab, als die für vier berechneten. In Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>4, 9, 25, 26, 45</sup> kann daraus geschlossen werden, daß vier Scharen von Ellipsoiden vorhanden sind.

Ebenso wie bei Silizium sind für Germanium in Zeile 19 die Stoßzeiten  $\tau$  eingetragen. Bei Ge nimmt  $\tau$  mit wachsender Dotierung stark ab und besitzt dann ungefähr denselben Wert wie hochdotiertes Silizium.

## F. Elektronen in Indiumarsenid \*

Dreizehn n-leitende InAs-Präparate \*\* mit Elektronenkonzentrationen zwischen  $5 \cdot 10^{16}$  und  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  standen für die Messungen zur Verfügung \*\*\*. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 und Fig. 3 zusammengestellt. Zeile 2 gibt die zugesetzten Stoffe an; die Elemente S, Se und Te mit sechs Außenelektronen substituieren im InAs-Gitter As-Atome mit fünf Außenelektronen; Si, Ge und Sn mit vier Außenelektronen nehmen andererseits einen normalerweise vom dreiwertigen In besetzten Platz ein. Offenbar ist dann stets ein überschüssiges

\* Vorläufige Mitteilung<sup>38, 46, 47</sup>.

\*\* Herr Dr. SCHILLMANN, Siemens-Schuckertwerke, Berlin-Siemensstadt, stellte die Präparate freundlicherweise zur Verfügung.

\*\*\* Für Mitarbeit bei den Messungen danke ich Herrn cand. phys. G. RÖMELT.

<sup>45</sup> ENZ, CH.: Helv. phys. Acta **28**, 158 (1955).

<sup>46</sup> GEIST, D.: Z. Naturforsch. **13a**, 699 (1958).

<sup>47</sup> GEIST, D., u. G. RÖMELT: Tagung Bad Neuenahr 1958. Phys. Verh. **3**, 30 (1958).

Tabelle 3. Elektronen-

1 Präparatnummer			204	179	180	173	175
2 Zusatzelement			—	Sn	Ge	Te	Se
3 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$	295° K	$\cdot 10^{-5}$	593	593	196	135	64,0
	90° K			391			43,1
4 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$	295° K	$\cdot (-1)$	130,5	131	39,3	26,7	11,3
	90° K			136			4,17
5 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$	295° K	$\cdot 10^3$	22,0	22,0	20,1	19,8	17,7
	90° K			34,8			9,70
6 Elektronenkonzentration $n$ ; $\text{cm}^{-3}$	295° K	$\cdot 10^{18}$	0,048	0,048	0,16	0,23	0,55
	90° K			0,046			1,5
7 Volumsuszeptibilität $\kappa$ ; $\text{cgs}_m$	295° K	$\cdot 10^{-6}$	— 1,685	— 1,720	— 1,731	— 1,790	— 1,7
8 Relative Änderung $(\kappa_{295} - \kappa_{90})/\kappa_{295}$ ; %	90° K		— 2,87	— 2,42	— 2,00	— 1,2	— 0,5
9 Elektronenszeptibilität $\kappa_{E1}$ ; $\text{cgs}_m$	295° K	$\cdot 10^{-8}$	(— 2,0)	— 5,5	— 6,6	— 12,5	— 12
10 Effektive Masse $m^*/m$	295° K		(0,04)	0,041	0,042	0,042	0,04
11 Stoßzeit $\tau$ ; sec	295° K	$\cdot 10^{-13}$	5,0	4,9	4,7	4,2	2,6

Dichte von InAs (aus Atomgewicht und Gitterkonstante)  $\varrho = 5,72 \text{ g/cm}^3$ . — Volumsuszeptibilität des reinen InAs angesetzt zu  $\kappa_0 = -1,665 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}_m$ .

Elektron pro Fremdatom vorhanden, so daß alle sechs Zusatzelemente als Donatoren wirken<sup>48</sup>.

Die magnetische Suszeptibilität wurde (im Gegensatz zu den Messungen an Ge und Si der beiden vorhergehenden Abschnitte) mit der für Absolutmessungen eingerichteten Waage bestimmt. Leitfähigkeit und Hall-Effekt wurden an genau denselben Stücken gemessen, die für die magnetische Messung Verwendung fanden, um Fehler durch mögliche Inhomogenitäten zu vermeiden. Da die Präparate praktisch sämtlich entartet sind, ist der statistische Faktor, der den Streumechanismus berücksichtigt,  $r=1$ ; im Hinblick auf Messungen des Druck-Widerstands-Zusammenhangs<sup>34</sup> wurde ferner der für Isotropie geltende Wert  $A=1$  benutzt. Für einige Präparate stehen in einer Zusatzspalte elektrische Meßwerte auch für tiefe Temperaturen, die an anderen Stücken der gleichen Präparate ermittelt wurden.

<sup>48</sup> WELKER, H., u. H. WEISS: Solid state Physics, vol. 3. Group III-Group V-Compounds. Edit. Seitz/Turnbull. New York: Academic Press Inc. 1956. — SCHILLMANN, E.: Z. Naturforsch. **11a**, 463 (1956). — FOLBERTH, O.G., u. E. SCHILLMANN: Z. Naturforsch. **12a**, 943 (1957).

## leitendes Indiumarsenid

172		209	147		138		296		302	139	297
S		Ge	Sn		Te		Si		Si	Se	S
7,4	19,8	25,2	17,5	23,8	9,2	10,3	7,0	9,2	7,5	8,2	10,5
	23,6			19,9		9,0		8,3			
2,07	1,4	1,45	1,02	2,07	0,55	0,48	0,30	0,24	0,14	0,12	0,10
	2,02			2,03		0,52		0,24			
2,0	7,00	5,77	5,80	5,80	5,90	4,70	4,33	2,60	1,88	1,43	0,97
	8,60			10,2		5,90		2,90			
5,0	4,8	4,3	6,2	3,0	11	12	21	26	51	45	62
	3,1			3,1		12		26			
- 1,850		- 1,855	- 1,840		- 1,815		- 1,775		- 1,634	- 1,680	- 1,625
- 0,48		- 0,37	- 0,38		- 0,44		- 0,55		- 0,69	- 0,6	- 0,42
- 18,5		- 19,0	- 17,5		- 15,0		- 11,0		+ 3,1	- 1,5	+ 4,0
0,053		0,062	0,076		0,107		0,18		0,80	0,49	0,85
6	2,0	2,5			3,6		4,5		8,5	4,0	4,6

Die Volumsuszeptibilität in Zeile 7 ist bei Zimmertemperatur in bezug auf Sauerstoff bestimmt. Der Tieftemperaturwert ( $90^\circ \text{K}$ ) ist auf den Zimmertemperaturwert bezogen (Zeile 8).

Da kein genügend reines Präparat zur Verfügung stand, konnte die Suszeptibilität  $\chi_0$  des reinen InAs nicht unmittelbar bestimmt werden. Der am Tabellenende angegebene Wert wurde so gewonnen, daß sich für  $m^*/m$  für Präparat Nr. 204 der gemessene Wert ergibt. Die effektive Masse  $0,04 m$  für reines InAs entstammt den Arbeiten anderer Autoren<sup>49</sup>, vgl. auch<sup>50</sup>.

Die Differenz der Suszeptibilitäten zwischen reinem und elektronenleitendem Material ( $\chi - \chi_0$ ) in Zeile 9 wurde ebenso wie bei Si und Ge

<sup>49</sup> WEISS, H.: Z. Naturforsch. **11a**, 131 (1956). — ANTELL, G. R., R. P. CHASMAR, C. H. CHAMPNESS u. E. COHEN: Report of the meeting on semiconductors Rugby 1956. Physical Society London.

<sup>50</sup> WELKER, H., u. H. WEISS: Solid state Physics, vol. 3. Group III-Group V-Compounds. Edit. Seitz/Turnbull. New York: Academic Press Inc. 1956. — SPITZER, W. G., u. H. Y. FAN: Phys. Rev. **106**, 882 (1957). — KEYES, R. J., S. ZWERDLING, S. FONER, H. H. KOLM u. B. LAX: Phys. Rev. **104**, 1804 (1956). — ZWERDLING, S., B. LAX u. L. M. ROTH: Phys. Rev. **108**, 1402 (1957).

ausschließlich den freien Elektronen zugeschrieben (die Begründung steht in Abschnitt B). Der so erhaltene Verlauf der Elektronenssuszeptibilität ist in Fig. 3 als durchgezogene Kurve wiedergegeben.

Die erste Auswertung erfolgte mit den Formeln (12), (13), (21) und (22) aus Abschnitt C. Sie lieferte die in Zeile 6 und 10 angegebenen Elektronenkonzentrationen und effektiven Massen. Man findet das sehr merkwürdige Ergebnis, daß die effektive Masse (Zeile 10) mit wachsender Elektronenkonzentration zunächst wenig, dann sehr stark an-

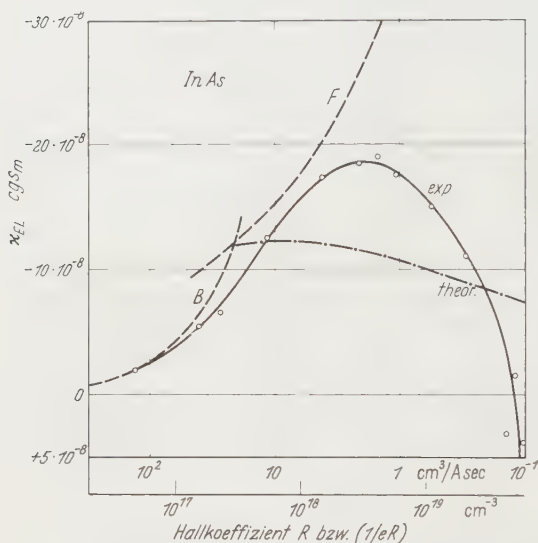


Fig. 3. Magnetische Volumsuszeptibilität  $\chi$  der Elektronen in Indiumarsenid. *Exp.*: Meßwerte. *Theor.*: berechnet nach Formel (20). *B* und *F*: berechnet für konstante effektive Masse  $m^*/m = 0,04$  im Bereich reiner Boltzmann- bzw. Fermi-Statistik. — Temperatur 297° K

wächst. Darin unterscheidet sich InAs ausgeprägt von Ge und Si; andererseits zeigt InSb denselben Effekt<sup>32</sup>. Die in Zeile 11 angegebenen Stoßzeiten schließlich sind bis auf einen Faktor 3 konstant und besitzen keine systematische Abhängigkeit von der um drei Größenordnungen variierenden Störstellenkonzentration. Die Hall-Beweglichkeit fällt von dem Wert 22000 für reines Material auf etwa 1000 cm<sup>2</sup>/Vsec für hochdotiertes.

Zur Erklärung der Veränderlichkeit der effektiven Masse mit der Elektronenkonzentration kommen bevorzugt zwei Ursachen in Betracht. Eine erste, die lediglich mit den speziellen Eigenschaften der Bandstruktur zusammenhängt und eine zweite, die auf einem Einfluß der ins Gitter eingebauten Donatoren beruht.

Im Hinblick auf die Bandstruktur ist daran zu erinnern, daß mit einer kleinen effektiven Masse  $m^*$ , wie sie jedenfalls in nicht zu stark dotiertem InAs vorliegt, gleichzeitig eine kleine Zustandsdichte  $D$  verknüpft ist ( $D \sim (m^*)^3 E^{1/2}$ ). Deshalb rückt schon bei mäßiger Dotierung die Fermi-Energie ins Leitfähigkeitsband um mit steigender Dotierung dort noch höherzurücken. Es werden also Zustände besetzt, die einen merklichen Abstand vom Bandrand haben. Man darf nun durchaus nicht a priori voraussetzen, daß die effektive Masse konstant sei, oder

Im Hinblick auf die Bandstruktur ist daran zu erinnern, daß mit einer kleinen effektiven Masse  $m^*$ , wie sie jedenfalls in nicht zu stark dotiertem InAs vorliegt, gleichzeitig eine kleine Zustandsdichte  $D$  verknüpft ist ( $D \sim (m^*)^3 E^{1/2}$ ). Deshalb rückt schon bei mäßiger Dotierung die Fermi-Energie ins Leitfähigkeitsband um mit steigender Dotierung dort noch höherzurücken. Es werden also Zustände besetzt, die einen merklichen Abstand vom Bandrand haben. Man darf nun durchaus nicht a priori voraussetzen, daß die effektive Masse konstant sei, oder

anders ausgedrückt, die Zustandsdichte ein einfaches  $E^{\frac{1}{2}}$ -Gesetz befolge. Es können merkliche Abweichungen auftreten, wie KANE durch Rechnung nach der ( $p$  $k$ )-Approximation für n-InSb, p-Ge und p-Si gezeigt hat<sup>51</sup>.

Auch für InAs liegen inzwischen Berechnungen vor<sup>31</sup>; vgl. auch <sup>52</sup>. Am Ende von Abschnitt C wurden Formeln für das nichtparabolische Band abgeleitet. Setzt man die Werte für  $m_2$  und  $m_3$  von STERN<sup>31</sup> in Gl. (20) ein, so erhält man den in Fig. 3 strichpunktiierten Verlauf der Elektronenssuszeptibilität. Es ergibt sich wenigstens qualitative Übereinstimmung mit den Meßwerten. [Der Hall-Koeffizient muß jetzt nach Gl. (19) bestimmt werden.] Für konstante effektive Masse  $m^* = 0,04m$  würde sich der gestrichelte Verlauf der Elektronenssuszeptibilität ergeben ( $B$  bzw.  $F$  im Gültigkeitsbereich der reinen Boltzmann- bzw. Fermi-Statistik). Die Annahme einer *konstanten effektiven Masse* ist also *unhaltbar*. Daran ändert auch der Umstand nichts, daß die Gültigkeit der Formel (20) nicht gesichert ist (vgl. Abschnitt C).

Bei der Diskussion der Gültigkeitsgrenzen der Theorie ist noch zu beachten, daß auch die Stoßzeit  $\tau$  berücksichtigt werden muß. Im Kristall wird die Bewegung der Träger durch Streuung an den Gitterschwingungen oder an Fremdatomen behindert. Diese Behinderung läßt sich durch eine Stoßzeit beschreiben, die im einfachsten Bilde der Zeit zwischen zwei Stößen entspricht. Damit die in Abschnitt C mitgeteilten Formeln der Theorie (nach LANDAU<sup>18</sup>, PEIERLS<sup>29</sup> und WILSON<sup>53</sup>) Gültigkeit haben muß die Relation

$$\tau \gg \hbar/kT \quad (23)$$

erfüllt sein.  $\tau$  kann man aus der effektiven Masse  $m^*$  und der Beweglichkeit  $\mu$  abschätzen zu ( $e$  Elementarladung)

$$\tau = m^* \mu / e. \quad (24)$$

Mit  $kT = 4,1 \cdot 10^{-14}$  erg und  $\tau = 5 \cdot 10^{-13}$  sec (Tabelle 3) erhält man  $kT \tau = 2 \cdot 10^{-26}$  ergsec, so daß (23) noch erfüllt ist ( $\hbar \approx 10^{-27}$  ergsec). Für kleinere effektive Masse würde die Bedingung verletzt. DINGLE<sup>54</sup> hat diskutiert, wie dann die (feldunabhängige) Suszeptibilität beeinflußt würde. Er findet im Falle der Fermi-Statistik eine *Zunahme* der diamagnetischen Suszeptibilität um den Faktor  $(1 + a^2/4)$ , wobei  $a = \hbar/\tau \zeta$  [ $\zeta$  gemäß Formel (13) definiert, mit  $E_2 = 0$ ]. Dieser Zusatz kann tatsächlich merkliche Werte annehmen; da jedoch experimentell Abweichungen im Sinne *abnehmenden* Diamagnetismus eintreten, können dieser Diskussion nach die Stöße nicht die Ursache sein.

Die zweite Argumentation knüpft an die Betrachtung der Störbandleitung<sup>55</sup> an. Bei hohen Konzentrationen an trägerliefernden Störstellen kann die Wechsel-

<sup>51</sup> KANE, E. O.: J. Phys. Chem. Solids **1**, 82, 249 (1956/57).

<sup>52</sup> ZWERDLING, S., R. J. KEYES, S. FONER, H. H. KOLM u. B. LAX: Phys. Rev. **104**, 1805 (1956).

<sup>53</sup> WILSON, A. H.: The theory of metals, p. 133. Cambridge: Cambridge University Press 1953.

<sup>54</sup> DINGLE, R. B.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **211**, 517 (1952).

<sup>55</sup> MOTT, N. F.: Canad. J. Phys. **34**, No. 12A, 1356 (1956). — BALTENSPERGER, W.: Phil. Mag. **44**, 1355 (1953). — STERN, F., u. R. M. TALLEY: Phys. Rev. **100**, 1638 (1955).

wirkung einen direkten Übergang eines Elektrons von einem Donator zu einem benachbarten ermöglichen. Die normalerweise gebundenen Zustände bewirken also Leitfähigkeit. Die effektiven Massen für diese Bewegung, die verschiedene Autoren berechnen, weichen sehr erheblich voneinander ab und sollen häufig nur die prinzipielle Möglichkeit der Störbandleitung motivieren. Überdies verschwindet bei hohen Donatorkonzentrationen die Aktivierungsenergie; es bedarf keiner Energiezufuhr mehr, um ein Elektron vom Donator ins Leitfähigkeitsband zu bringen. Unter diesen Bedingungen erscheint es angemessen, die Zustände des Leitfähigkeitsbandes und der Störatome nicht zunächst getrennt zu behandeln und dann zu kombinieren, sondern eine einheitliche Theorie der Elektronenzustände des hochdotierten Halbleiters zu entwickeln.

Abschließend ist eine Bemerkung zu den in Tabelle 3 angegebenen Beweglichkeiten angebracht. Der Maximalwert für Zimmertemperatur beträgt in reinem InAs  $\mu \approx 25\,000\text{ cm}^2/\text{Vsec}$  und ist durch Gitterstreuung bedingt. Bei einem Störstoffgehalt von  $6 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  Donatoren ist die Beweglichkeit auf  $\approx 1000\text{ cm}^2/\text{Vsec}$  abgesunken. Mit Hilfe der Conwell-Weißkopf-Theorie<sup>56</sup> mit den Veränderungen nach BROOKS und HERRING<sup>57</sup> kann man die Beweglichkeit auf Grund der Streuung an ionisierten (also einfach positiv geladenen) Donatoren berechnen<sup>58</sup>. Außer universellen Konstanten und der Temperatur treten in der Beweglichkeitsformel<sup>42</sup> nur die Störstellenkonzentration  $N$ , die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und die effektive Masse  $m^*$  auf. Berechnet man für die sehr hohe Konzentration von  $6 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  Störstellen die Beweglichkeit, so kann man sie völlig der Verunreinigungsstreuung zuschreiben; man muß jedoch beachten, daß Entartung vorliegt. Mit den Werten  $\epsilon = 10,6$ ;  $m^* = 0,85$ ;  $F_2/F_{\frac{1}{2}} = 24,8^*$  erhält man aus der Brooks-Formel  $\mu \approx 1050\text{ cm}^2/\text{Vsec}$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Man ist also berechtigt, die Abnahme der Beweglichkeit mit wachsender Dotierung (Tabelle 3) vollständig der Störstellenstreuung zuzuschreiben.

### Zusammenfassung

Silizium. Für etwa  $4 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  Elektronen bei 141 und 297° K ist die diamagnetische Suszeptibilität nur etwa halb so groß, als nach den Cyclotronresonanz-Massenparametern zu erwarten ist. Dieses Unterschiedes wegen kann nicht entschieden werden, ob drei oder sechs Minima im Leitfähigkeitsband vorliegen.

$$^* F_{\frac{1}{2}} \text{ s. Abschnitt C; } F_2(\eta) = \int_0^\infty x^2 [1 + \exp(x - \eta)]^{-1} dx.$$

<sup>56</sup> CONWELL, E.M., u. V.F. WEISSKOPF: Phys. Rev. **77**, 388 (1950).

<sup>57</sup> BROOKS, H.: Phys. Rev. **83**, 879 (1951).

<sup>58</sup> BLATT, FRANK J.: Solid State Physics, vol. 4. Theory of mobility of electrons in solids, p. 343. Edit. Seitz/Turnbull. New York: Academic Press Inc. 1957.

Germanium. Für  $5 \cdot 10^{16}$  und  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Elektronen bei 141 und 297° K entspricht die diamagnetische Suszeptibilität befriedigend dem Wert, der aus den Cyclotronresonanz-Massenparametern folgt. Dem Leitfähigkeitsband sind dann vier Minima zuzuschreiben. Von 141 zu 297° K nimmt die effektive Masse um etwa 15% zu.

Indiumarsenid. Von  $5 \cdot 10^{16}$  zu  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Elektronen bei 297° K steigt die diamagnetische Suszeptibilität zunächst an und fällt über  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  wieder ab. Demnach nimmt die effektive Masse mit der Trägerkonzentration zu. Das Leitfähigkeitsband weicht stark von der Parabelform ab. Die theoretisch berechneten Massenwerte von STERN beschreiben den Suszeptibilitätsverlauf zumindest in großen Zügen.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen. Ferner danke ich den Firmen Siemens-Halske, Siemens-Schuckert und Standard-Elektrik, speziell den Herren Dr. ADAM, Dr. SCHILLMANN und Dr. SPITZER, für die zur Verfügung gestellten Halbleitermaterialien. Herr Dr. R. BOWERS, Pittsburgh, übersandte freundlicherweise die von F. STERN berechneten Werte.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

# Über die Verträglichkeit einer Dispersionsrelation für die Pion-Nukleon-Streuung mit den experimentellen Daten

Von

K. DIETZ und G. HÖHLER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. August 1959)

The dispersion relation for the 3-3-amplitude given by CHEW, GOLDBERGER, LOW and NAMBU cannot be tested presently because of the experimental uncertainties of the scattering phase, but it discriminates between several interpolations of the experimental data. The only conclusion which can be drawn from the discrepancy found by TSUCHIDA and KANAZAWA is that the Breit-Wigner formula is not suitable. We have shown that the experimental values are consistent with the dispersion relation if an effective range formula is used up to 120 MeV. The result for the coupling constant  $f^2 = 0.097$  is somewhat higher than the value used in the effective range formula, but the difference is probably not larger than the terms which are neglected in the derivation of the dispersion relation.

## 1. Einleitung und Zusammenfassung der Ergebnisse

CHEW, GOLDBERGER, LOW und NAMBU<sup>1</sup> geben als Folgerung aus den Dispersionsrelationen für die  $\pi$ -N-Streuung eine Gleichung an, die nur noch die Amplitude

$$f_{33} = e^{i\alpha_{33}} \frac{\sin \alpha_{33}}{q} \quad (1.1)$$

enthält

$$\operatorname{Re} f_{33} = \frac{4}{3} \frac{f^2 q^2}{\omega} + \frac{q^2}{\pi} P \int_1^\infty \frac{d\omega'}{q'^2} \operatorname{Im} f_{33}(\omega') \left[ \frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{9} \frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{M} \right]. \quad (1.2)$$

Dabei ist  $\hbar = c = m_\pi = 1$ ,  $M$  die Masse des Nukleons,  $f$  die renormierte, nicht rationalisierte Kopplungskonstante,  $q$  der Impuls des Mesons,  $\omega + M$  die Gesamtenergie, beides im Schwerpunktsystem. Bei der Herleitung von (1.2) wurden die anderen Phasen als klein vernachlässigt und nur die ersten beiden Terme einer Entwicklung nach Potenzen von  $1/M$  berücksichtigt.

Eine ähnliche Relation folgt aus der Low-Gleichung für  $f_{33}$  im Rahmen der statischen Mesontheorie<sup>2</sup>, wenn man auf der rechten Seite die

<sup>1</sup> CHEW, G. F., M. L. GOLDBERGER, F. E. LOW u. Y. NAMBU: Phys. Rev. **106**, 1337 (1957). Als „CGLN“ zitiert.

<sup>2</sup> CHEW, G. F., u. F. E. LOW: Phys. Rev. **101**, 1570 (1956).

kleinen Phasen vernachlässigt und die Abschneidefunktion  $v(q) = 1$  setzt. Der Unterschied liegt dann nur noch darin, daß an Stelle von  $\omega$  die Gesamtenergie des Mesons  $\omega_q = \sqrt{1 + q^2}$  steht und natürlich fehlt der  $1/M$ -Term.

CINI, FUBINI und STANGHELLINI<sup>3</sup> haben diese Low-Gleichung zur Bestimmung der Kopplungskonstanten benutzt. Wir folgen zunächst ihrer Methode.

$\omega = \xi$  sei die Energie, bis zu der experimentelle Daten für  $\text{Im } f_{33}(\omega)$  vorliegen. Das Integral

$$X(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_1^{\xi} \frac{d\omega'}{q'^2} \text{Im } f_{33}(\omega') \left[ \frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{9} \frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{M} \right] \quad (1.3)$$

kann dann berechnet werden, während über dasselbe Integral mit den Grenzen  $\xi$  und  $\infty$ , das wir  $Y(\omega)$  nennen wollen, nur ausgesagt werden kann, daß es für  $\omega$ -Werte, die merklich kleiner als  $\xi$  sind, positiv und praktisch konstant sein sollte.

Die Aussagen über  $Y(\omega)$  bleiben bestehen, wenn man in (1.2) die Beiträge der anderen  $p$ -Phasen hinzunimmt<sup>4</sup>, die ja in diesem Energiebereich nicht mehr vernachlässigbar sind. Ihr Einfluß auf  $X(\omega)$  ist gering.

Die inelastischen Prozesse sind bei der  $\pi^+p$ -Wechselwirkung im Bereich bis  $T_{\pi \text{ Lab}} = 525 \text{ MeV}$  ( $\omega = 3,81$ ) noch so selten, daß wir  $\alpha_{33}$  in guter Näherung als reell ansehen dürfen<sup>5</sup>. Mit  $\text{Re } f_{33} = \sin \alpha_{33} \cos \alpha_{33}/q$  folgt aus (1.2)

$$Z(\omega) = \left[ \frac{\sin \alpha_{33} \cos \alpha_{33}}{q^3} - X(\omega) \right] \omega = \frac{4}{3} f^2 + \omega Y(\omega). \quad (1.4)$$

Wir erwarten also, daß das aus den experimentellen Daten berechnete  $Z(\omega)$  eine Gerade ergibt, deren Extrapolation auf  $\omega = 0$  die Kopplungskonstante festlegt.

Das Hauptwertintegral (1.3) hängt ziemlich empfindlich davon ab, wie man den nur für eine Reihe von Energiewerten bekannten Integranden interpoliert. CINI et al. benutzten eine graphische Interpolation der Funktion  $\text{Im } f_{33}/q^2$  und fanden für  $Z(\omega)$  wie erwartet eine Gerade.

TSUCHIDA und KANAZAWA<sup>6</sup> berücksichtigen neuere Messungen und wählten für  $\alpha_{33}(\omega)$  die empirische Formel von ANDERSON<sup>7</sup>, die der besten

<sup>3</sup> CINI, M., S. FUBINI u. A. STANGHELLINI: Nuovo Cim. **3**, 1380 (1956).

<sup>4</sup> CHEW, G. F., M. L. GOLDBERGER, F. E. LOW u. Y. NAMBU: Phys. Rev. **106**, 1345 (1957). Formel (20.3), (20.4).

<sup>5</sup> BLEVINIS, M. E., M. M. BLOCK u. J. LEITNER: Phys. Rev. **112**, 1287 (1958).

<sup>6</sup> TSUCHIDA, T., u. A. KANAZAWA: Progr. Theor. Phys. **20**, 395 (1958).

<sup>7</sup> ANDERSON, H. L.: Proc. Rochester Conf. 1956, S. I.20.

Anpassung an eine dreiparametrische Breit-Wigner-Formel entspricht. Sie erhielten einen Verlauf  $Z(\omega)$ , der auch bei kleinen Energien eine starke Krümmung aufweist (Fig. 1) und damit einen Widerspruch zur Dispersionsrelation (1.2).

In der vorliegenden Note wollen wir zeigen, daß das Ergebnis von TK wesentlich von der speziellen Interpolation herrührt und nicht von der Verwendung neuerer Daten. Wir haben in dem besonders kritischen Bereich bis 120 MeV  $\alpha_{33}$  aus einer effective-range-Formel mit den von

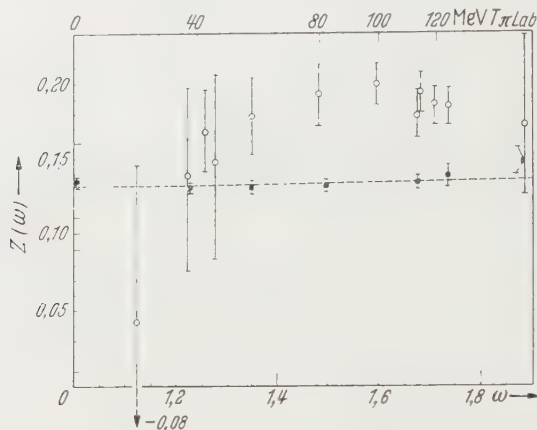


Fig. 1.  $Z(\omega)$  nach TK  $\bar{\Sigma}$ , nach der im Text beschriebenen Methode  $\bar{\Sigma}$ , — — — beste Gerade (ohne den letzten Punkt) mit  $f^2 = 0,097$ ,  $Y = 0,003$ . Die Fehler beziehen sich bei TK auf die Streuphasen, bei uns auf die Unsicherheit des Beitrages im Intervall  $1,74 < \omega < 3,81$ . Die Messung von STANLEY et al. bei  $\omega = 1,13$  ( $\alpha_{33} = 0,013 \pm 0,013$ ) haben wir nicht berücksichtigt

PUPPI<sup>8</sup> angegebenen besten Werten der Parameter entnommen und für höhere Energien direkt interpoliert. Aus Fig. 2 geht hervor, daß die experimentellen Daten dabei besser berücksichtigt werden als bei TK. Unser Ergebnis für  $Z(\omega)$  ist in guter Näherung eine Gerade mit  $f^2 = 0,097$ ,  $Y = +0,003$  (Fig. 1), die experimentellen Daten sind also mit (2.1) verträglich.

Die Tatsache, daß wir von einer effective-range-Formel mit  $f^2 = 0,088$  ausgehen und  $f^2 = 0,097$  finden, ist kein Widerspruch, denn es existiert kein Beweis dafür, daß die Lösung von (2.1) bis weit in den physikalischen Bereich hinein in guter Näherung einer effective-range-Formel folgen muß. Es kommt noch hinzu, daß die Differenz von der gleichen Größenordnung ist wie die bei der Herleitung von (2.1) aus den exakten Dispersionsrelationen vernachlässigten Terme.

<sup>8</sup> PUPPI, G.: Proc. CERN Conf. 1958, S. 39.

## 2. Durchführung der Rechnung

Das besonders empfindliche Hauptwertintegral in (1.3) wurde wie bei CINI et al.<sup>3</sup> umgeformt ( $\text{Im } f_{33} = \sin^2 \alpha_{33}/q$ )

$$\frac{1}{\pi} \int_1^{\omega} \left[ \frac{\sin^2 \alpha_{33}(\omega')}{q'^3} - \frac{\sin^2 \alpha_{33}(\omega)}{q^3} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha_{33}}{q^3} \int_1^{\xi} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (2.1)$$

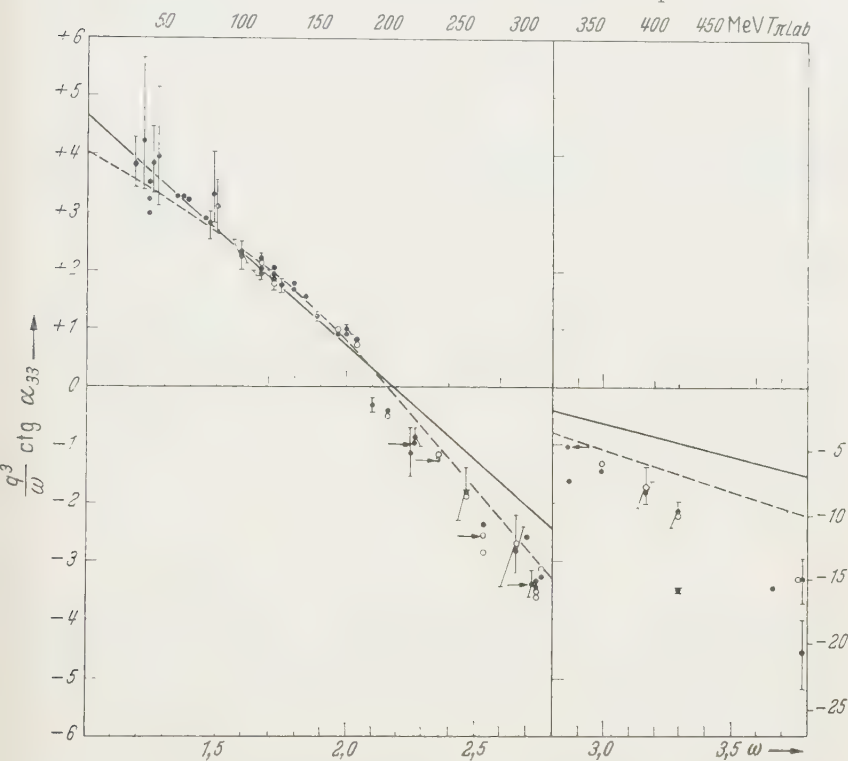


Fig. 2. Chew-Low-Diagramm.  $\square$   $s$ ,  $\phi$   $\square$   $s$ ,  $p$ ,  $d$ -Analyse. --- Interpolation mit der Breit-Wigner-Formel, — effective-range-Näherung mit  $f^2 = 0,088$ ,  $\omega_r = 2,17$  \*.  $\rightarrow$  Daten von PONTECORVO (Konferenz in Kiew 1959)

Für die Berechnung von  $Z(\omega)$  im Intervall  $1 < \omega < 1,74$  kommt es vor allem auf den Verlauf des Integranden im gleichen  $\omega'$ -Intervall an. Die

\* Die Messungen sind entnommen aus: ANDERSON, H.L., u. W.C. DAVIDON: Nuovo Cim. **5**, 1238 (1957). — BETHE, H.A., u. F. DE HOFFMANN: Mesons and Fields II, S. 81—131. — BLEVINS, M.E., M.M. BLOCK and J. LEITNER: Phys. Rev. **112**, 1287 (1958). — CHIU, H.Y., u. E.L. LOMON: Ann. Phys. **6**, 50 (1959). — GRIGORIEV, E.L., u. N.A. MITIN: Sov. Phys. JETP **5**, 378 (1957). — LINDENBAUM, S.J., u. C.L. YUAN: Phys. Rev. **111**, 1380 (1958). — MUKHIN, A.I., I.V. POPOVA u. G.N. TENTUIKOVA: Sov. Phys. Dokl. **2**, 27 (1957). — Berichte von PUPPI, G., u. O. PICCIONI: Proc. CERN Conf. Genf 1958, S. 39 u. S. 65. — VILLI, C.: Nuovo Cim. **5**, 1343 (1957). — Weitere Zitate sind in den genannten Arbeiten zu finden.

Unsicherheit von  $\alpha_{33}$  ist so groß, daß die Willkür bei der Interpolation entscheidend das Ergebnis für  $Z(\omega)$  beeinflußt. Wir benutzen die Meßwerte daher nicht direkt sondern nehmen an, daß sie der effective-range-Formel

$$\frac{q^3}{\omega} \operatorname{ctg} \alpha_{33}(\omega) = -\frac{3}{4f^2} \left( 1 - \frac{\omega}{\omega_r} \right) \quad (2.2)$$

folgen. Nach PUPPI<sup>8</sup> sind dann die besten Werte der beiden Parameter

$$f^2 = 0,088, \quad \omega_r = 2,17. \quad (2.3)$$

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die Puppische Gerade bis  $\omega = 1,74$  die Meßwerte gut wiedergibt. Wir haben den mit (2.1) umgeformten Integranden von  $X(\omega)$  aufgezeichnet und zwar im Intervall  $1 < \omega < 1,74$  nach (2.2), (2.3) und für  $1,74 < \omega < \xi = 3,81$  (525 MeV) mit den in Fig. 2 angegebenen Meßwerten. Dann wurde graphisch integriert.

Um den aus der Unsicherheit von  $\alpha_{33}$  im zweiten Intervall stammenden Fehler abzuschätzen, haben wir die Integration für verschiedene mit den  $\alpha_{33}$ -Werten gerade noch verträgliche Interpolationskurven durchgeführt. Die hierbei auftretende Schwankungsbreite wurde in Fig. 1 eingetragen. Die Benutzung von  $\sigma_{\text{tot}}$  an Stelle von  $\alpha_{33}$  bei hohen Energien<sup>3</sup> gibt keine wesentliche Änderung.

Unser Ergebnis für  $Z(\omega)$  ist in Fig. 1 dargestellt. Wir erhalten in guter Näherung eine Gerade und

$$f^2 = 0,097 \pm 0,005, \quad Y = 0,0028 \pm 0,0046. \quad (2.4)$$

Der letzte Punkt ( $\omega = 1,88$ ) wurde bei der Berechnung von  $f^2$  und  $Y$  nicht mitgenommen, weil sich bei dieser Energie kleine Unsicherheiten stark bemerkbar machen. Die Fehlerangaben beziehen sich nur auf die Unsicherheit von  $\alpha_{33}$  im Intervall  $1,74 < \omega < 3,81$ .

CINI et al.<sup>3</sup> hatten

$$f^2 = 0,126 \pm 0,012, \quad Y = -0,010 \pm 0,012 \quad (2.5)$$

erhalten und  $f^2 = 0,107 \pm 0,006$ , wenn das notwendig positive  $Y$  gleich null gesetzt wird. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist gut, obwohl wir den  $1/M$ -Term hinzugenommen haben und  $\omega$  an Stelle von  $\omega_q$  verwenden.

Dagegen zeigt Fig. 1, daß  $TK$  einen wesentlich anderen Verlauf von  $Z(\omega)$  gefunden haben. Zu einem kleinen Teil liegt das an der Vernachlässigung des  $1/M$ -Terms und dem kleineren  $\xi$ , hauptsächlich aber an der Benutzung der Breit-Wigner-Formel für  $\alpha_{33}(\omega)$ .

(1.2) ist also mit einem Verlauf  $\alpha_{33}(\omega)$ , der bei kleinen Energien der effective-range-Näherung folgt, verträglich, nicht aber mit einer Kurve

der von TK benutzten Form. Aus dieser Aussage geht hervor, welche Beziehung zwischen der effective-range-Näherung und der Dispersionsformel (1.2) besteht. Es ist wichtig, daß man etwa von 120 MeV an den von der effective-range-Näherung zuerst wenig, dann aber immer stärker abweichenden experimentellen Verlauf von  $\alpha_{33}(\omega)$  zugrunde legt<sup>9</sup>. Wenn man statt dessen die effective-range-Näherung bis  $\omega = \xi$  benutzt, führt (1.2) zu einem deutlichen Widerspruch.

Diese Bemerkung zeigt, daß man aus dem Argument von CGLN<sup>1</sup> [Formel (4.5) ff.] nicht schließen darf, daß die Dispersionsrelation (1.2) in einem Intervall, das über die Resonanz hinausgeht, in brauchbarer Näherung durch die effective-range-Formel befriedigt wird. Nach unserer Meinung gibt es keine theoretische Rechtfertigung für die gelegentlich vorgenommene Verwendung von (2.2) im Bereich der Resonanz oder gar bei höheren Energien.

Falls (2.2) in dem von PUPPI benutzten Bereich (24 bis 65 MeV) noch eine gute Näherung ist, sollte  $f^2$  in (1.2) und in (2.2) den gleichen Wert haben. Aus (2.2) folgt für kleine  $\alpha_{33}$

$$\alpha_{33}(\omega) = \frac{4f^2}{3} \frac{\omega_r}{\omega_r - 1} q^3 \quad (2.6)$$

und mit (1.4) erhalten wir für  $\omega = 1$  und bei Vernachlässigung des kleinen  $Y$

$$\frac{4f^2}{3(\omega_r - 1)} = X(1). \quad (2.7)$$

Da  $X(1)$  über  $\alpha_{33}$  noch von  $f^2$  und  $\omega_r$  abhängt, definiert diese Gleichung eine Geradenschar im Chew-Low-Plot (Fig. 2) und es bleibt nur *ein* freier Parameter zur Anpassung an die experimentellen Punkte. Leider führt keine Gerade dieser Schar zu einer guten Interpolation.

Man muß dabei bedenken, daß die Abweichung nicht groß ist und die  $\alpha_{33}$ -Werte noch ziemlich ungenau sind. Es ist auch durchaus möglich, daß bereits im Intervall 24 bis 65 MeV (2.2) nicht mehr ausreicht, sondern höhere Glieder merklich sind, so daß eine leicht gekrümmte Kurve zur Anpassung verwendet werden muß<sup>9</sup>. Dabei ist man aber an die Forderung gebunden, daß  $Z(\omega)$  linear bleibt. Schließlich liegt der

<sup>9</sup> Die experimentellen Werte für  $\alpha_{33}(\omega)$  folgen zunächst der Geraden (2.2) und biegen dann nach *unten* ab, während die theoretischen Korrekturen zu (2.2) ein Abbiegen nach *oben* voraussagen [G. u. F. SALZMAN: Phys. Rev. **108**, 1619 (1957) und B. BOSCO, S. FUBINI u. A. STANGHELLINI: Nuclear Phys. **10**, 663 (1959)]. Ob die Tatsache, daß fast alle experimentellen Punkte im Bereich  $1,6 < \omega < 2,1$  oberhalb der Puppischen Geraden liegen (Fig. 2), etwas mit diesen Korrekturen zu tun hat, läßt sich erst nach weiteren Messungen entscheiden. Die kleine Korrektur von Bosco et al. ändert  $f^2$  und  $\omega_r$  bereits auf 0,083 und 2,21, wenn man im Bereich 25 bis 65 MeV anpaßt.

Unterschied zwischen den beiden  $f^2$ -Werten in der Größenordnung derjenigen Terme, die bei der Herleitung von (1.2) aus den exakten Dispersionsrelationen vernachlässigt wurden. Eine Abschätzung des Bornschen Terms ohne die Beschränkung auf die erste Ordnung in  $1/M$  ergab bei  $\omega = 1,8$  eine Korrektur von fast 10%. Es wäre daher wünschenswert, die Näherung (1.2) zu verbessern. Der  $1/M^2$ -Term genügt nicht, weil die Entwicklung schlecht konvergiert. Vielleicht ergibt sich dabei auch eine Erklärung dafür, daß die aus (1.2) bestimmten  $f^2$ -Werte systematisch höher liegen als die aus den Dispersionsrelationen für die Vorwärtsstreuamplitude<sup>10</sup>.

Bei der Photoerzeugung von  $\pi^0$  haben wir kürzlich  $f^2 = 0,082$  gefunden<sup>11</sup>. Allerdings wird (1.2) in diesem Falle nicht direkt benutzt sondern mit einer analogen Relation für die Photoamplitude verglichen, die ebenfalls nur bis zur Ordnung  $1/M$  berechnet worden ist.

Wir danken Herrn Dr. F. PENZLIN und Herrn Dipl.-Phys. A. MÜLLENSIEFEN für Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine finanzielle Unterstützung.

<sup>10</sup> In einer soeben erschienenen Note [Nuovo Cim. **13**, 241 (1959)] hat A. MARTIN eine neue Bestimmung von  $f^2$  aus der Lowschen Gleichung (mit  $\omega$ , aber ohne den  $1/M$ -Term) mitgeteilt. Auch bei dieser wesentlich anderen Methode ist die Gleichung mit den experimentellen Daten verträglich. Der  $f^2$ -Wert ( $0,099 \pm 0,003$ ) stimmt gut mit unserem Ergebnis überein.

<sup>11</sup> HÖHLER, G., u. A. MÜLLENSIEFEN: Z. Physik **157**, 30 (1959).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

# Nachprüfung der Paritätserhaltung in starken Wechselwirkungen durch $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationen und $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen

Von

LORENZ KRÜGER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. August 1959)

It is shown that beta-gamma directional correlations provide a means to test parity conservation in the nucleon-nucleon-interaction. A parity nonconservation would lead to an asymmetry of the correlation relative to  $90^\circ$  and proportional to  $RF$  in magnitude. In this product  $F$  signifies the relative amplitude of the wave function of 'wrong' parity in a nuclear state and  $R$  a matrix element factor. Some examples are discussed numerically; estimates of an upper limit for  $F^2$  of about  $10^{-8}$  seem possible in suitable experimental cases. The use of gamma-circular gamma-correlations as a means of testing parity conservation in nuclear states is briefly reviewed.

## 1. Einleitung

Seit der Entdeckung, daß schwache Wechselwirkungen nicht paritätsinvariant sind, ist die Frage aufgetaucht, wie gut die Parität in starken Wechselwirkungen erhalten bleibt. In den letzten Jahren sind einige experimentelle Untersuchungen zu diesem Thema gemacht worden, mit dem Ziel, eine obere Grenze für die Größe des paritätsverletzenden Anteils der starken Wechselwirkung zu finden<sup>1-6</sup>. Bei Experimenten an Elementarteilchen und Elementarprozessen<sup>2, 5, 6</sup> konnten für die relative Stärke  $F$  der paritätsverletzenden Wechselwirkung Abschätzungen  $F^2 < 8 \cdot 10^{-3} \dots 3,6 \cdot 10^{-6}$  gewonnen werden.

In anderen Arbeiten wird die Paritätsreinheit von Kernzuständen untersucht<sup>1, 3, 4</sup>. Unter der Annahme, daß die Wellenfunktion eines Kernzustandes Anteile beider Paritäten gleichzeitig enthält, läßt sie sich schreiben als  $\psi = \psi(\text{normal}) + F\psi(\text{fremd})$ , wobei  $\psi(\text{normal})$  und  $\psi(\text{fremd})$  die normierten Wellenfunktionen der „normalen“ und der „fremden“

<sup>1</sup> TANNER, N.: Phys. Rev. **107**, 1203 (1957).

<sup>2</sup> GARWIN, R. L., G. GIDAL, L. M. LEDERMAN u. M. WEINRICH: Phys. Rev. **108**, 1589 (1957).

<sup>3</sup> WILKINSON, D. H.: Phys. Rev. **109**, 1603, 1610, 1614 (1958).

<sup>4</sup> SEGEL, R. E., J. V. KANE u. D. H. WILKINSON: Phil. Mag. (8) **3**, 204 (1958).

<sup>5</sup> HEER, E., A. ROBERTS u. J. TINLOT: Phys. Rev. **111**, 645 (1958).

<sup>6</sup> JONES, D. P., P. G. MURPHY u. P. L. O'NEILL: Proc. Phys. Soc. Lond. **72**, 429 (1958).

Parität sind. Die relative Amplitude  $F$  kann als ein erstes Maß für die Stärke der paritätsverletzenden Nukleon-Nukleon-Kräfte angesehen werden. Um experimentell eine obere Grenze für  $F$  zu gewinnen, sind verschiedene Methoden verwendet worden:

a) Man nutzt die Tatsache aus, daß gewisse Prozesse, z. B. ein  $\alpha$ -Zerfall, nur über  $\psi$  (fremd) erfolgen können. Für die zu  $F^2$  proportionale Intensität dieses verbotenen Prozesses wird im Experiment eine obere Grenze bestimmt. Aus Messungen dieser Art ergaben sich die Abschätzungen  $F^2 < 4 \cdot 10^{-8}$  und  $F^2 < 10^{-7}$  <sup>3,4</sup>.

b) Man untersucht eine  $\gamma$ -Strahlung auf ihre zirkulare Polarisierung, die durch Interferenz der von  $\psi$  (normal) und  $\psi$  (fremd) aus erfolgenden Übergänge zustande kommt. Der Meßeffekt ist dabei proportional zu  $F$  statt zu  $F^2$ . Mit dieser Methode wurden zwei Abschätzungen von  $F^2$  gewonnen, die in <sup>3</sup> mit  $F^2 < 10^{-7}$  und  $F^2 < 3 \cdot 10^{-8}$  angegeben werden.

c) Man regt durch Nukleonenbeschuss ein wohlisoliertes Kernniveau an, in dem dadurch relativ zur Richtung des Nukleonenimpulses eine zu  $F$  proportionale Polarisierung erzeugt wird, die in einem abschließenden  $\gamma$ -Zerfall zu einer um  $\Theta = \pi/2$  asymmetrischen Winkelverteilung führt ( $\Theta$  = Winkel zwischen Nukleonenrichtung und  $\gamma$ -Richtung). Der zu messende Asymmetrie-Koeffizient ist proportional zu  $F^2$ , nicht zu  $F$ , so daß diese Methode nur die relativ schwache Abschätzung  $F^2 < 10^{-4}$  <sup>3</sup> geliefert hat.

Der experimentelle Vorteil der Methode (c), daß man ohne eine Polarisationsmessung aus einer reinen Richtungskorrelation eine Aussage über  $F$  bekommt, wird durch den Nachteil, daß die Meßgröße nur  $F^2$  und nicht  $F$  selbst enthält, wieder zunichte gemacht. In der vorliegenden Arbeit soll auf eine Möglichkeit hingewiesen werden, wie dieser Nachteil vermieden werden kann. Man erhält nämlich in einer Richtungskorrelation eine zu  $F$  proportionale Asymmetrie um  $\Theta = \pi/2$ , wenn man zur Erzeugung der Polarisierung im Zwischenzustand nicht die Paritätsverletzung in starken Wechselwirkungen, sondern die Paritätsverletzung beim  $\beta$ -Zerfall heranzieht. Dadurch erreicht man eine Polarisierung, die statt mit  $F$  mit  $v/c$  des Elektrons geht — einer Zahl, die meist nahe bei 1 liegt.

Der Grundgedanke des vorgeschlagenen Experiments ist also folgender: Durch Messung der Richtung des  $\beta$ -Teilchens aus einem  $\beta$ -Zerfall, polarisiert man den Endkern und beobachtet in Koinzidenz einen nachfolgenden  $\gamma$ -Übergang des Endkerns. Ein  $\cos \Theta$ -Term in der  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation zeigt eine Beimischung fremder Parität in einem oder beiden Zuständen des Endkerns an. Man mißt also einen Winkel zwischen zwei Impulsvektoren, d. h. eine skalare Größe, und nutzt die bekannte Paritätsverletzung beim  $\beta$ -Zerfall aus, um eine Aussage über die Mischung

paritätsfremder Multipole im anschließenden  $\gamma$ -Zerfall und damit über die Paritätsreinheit von Kernzuständen zu bekommen. Von Vorteil ist dabei, daß bei erlaubten  $\beta$ -Zerfällen die  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation bis auf sehr kleine Korrekturen isotrop ist, so daß sich ein  $\cos \Theta$ -Term gut herausheben sollte. Nur mit wenigen Ausnahmen, in denen kleine  $\cos^2 \Theta$ -Glieder auftreten, gilt das Gleiche von einfach verbotenen  $\beta$ -Zerfällen (vgl. §4), ausgenommen „unique forbidden transitions“.

Im folgenden wird grundsätzlich die Invarianz der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung wie auch der  $\beta$ -Wechselwirkung gegen Zeitumkehr vorausgesetzt. Unter dieser Annahme wird die Richtungskorrelation zwischen  $\beta$ -Teilchen und  $\gamma$ -Quant berechnet. §2 enthält die Voraussetzungen und die Ergebnisse für die experimentell in erster Linie in Frage kommenden Fälle. §3 gibt für einige Beispiele eine numerische Abschätzung. In §4 werden Verallgemeinerungen und Störeffekte diskutiert. §5 enthält eine durch die besonderen Verhältnisse im Spektrum des  $\text{Hf}^{180}$ -Kerns nahegelegte Bemerkung über die Verwendung von  $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen zur Prüfung der Paritätserhaltung in Kernzuständen. Im Anhang werden alle verwendeten Formeln in verallgemeinerter Form hergeleitet.

## 2. $\beta$ - $\gamma$ -Korrelationen:

### Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten

Der zu betrachtende Vorgang besteht darin, daß ein Kern mit dem Spin  $I_i$  durch einen  $\beta$ -Zerfall in einen Kern mit dem Spin  $I_f$  übergeht, der dann durch Aussendung eines  $\gamma$ -Quants in einen tieferen Zustand  $I_{ff}$  übergeht. Es werde zunächst nur ein erlaubter  $\beta$ -Zerfall betrachtet, der durch den Hamilton-Operator

$$H_\beta = C_A \vec{\sigma} \langle \chi_e^\dagger | \vec{\sigma} (1 + \gamma_5) | \chi_\nu \rangle + C_V \langle \chi_e^\dagger | 1 + \gamma_5 | \chi_\nu \rangle \quad (1)$$

beschrieben wird, wobei die Klammern Leptonen-Matrixelemente bedeuten.  $\chi_e$  und  $\chi_\nu$  sind ortsunabhängige Spinoren des Elektrons und des Neutrinos,  $C_A$  und  $C_V$  die Kopplungskonstanten für den Axialvektor- und den Vektoranteil der  $\beta$ -Wechselwirkung.

Die  $\gamma$ -Wechselwirkung  $H_\gamma$  wird in der üblichen Weise nach Multipolen entwickelt. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß z. B. nur der Zwischenzustand  $I_f$  Anteile beider Paritäten enthält, also  $\psi_{I_f} = \psi_{I_f}(\text{normal}) + F\psi_{I_f}(\text{fremd})$ . Ferner möge in dem von  $\psi_{I_f}(\text{normal})$  nach  $\psi_{I_{ff}}$  führenden normalen  $\gamma$ -Übergang nur ein einziger Multipol  $L$  vorkommen, ebenso in dem von  $\psi_{I_f}(\text{fremd})$  nach  $\psi_{I_{ff}}$  führenden paritätsfremden Übergang nur ein einziges  $L'$ . Wie im Anhang gezeigt wird, ergibt sich dann die  $\beta$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation als:

$$W(\Theta) = 1 + A \cos \Theta \quad (2)$$

mit

$$A = \frac{v}{c} \frac{1 - 2\lambda \sqrt{I_f(I_f + 1)}}{1 + \lambda^2} \cdot \frac{I_f(I_f + 1) - I_i(I_i + 1) + 2}{\sqrt{3 I_f(I_f + 1)}} F_1(L, L', I_{ff}, I_f) R F. \quad (3)$$

Es bedeutet  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.  $\lambda = C_V \int 1/C_A \int \vec{\sigma}$  ist das Verhältnis des Fermi-Matrixelementes zum Gamow-Teller-Matrixelement im  $\beta$ -Zerfall.  $F_1(L, L', I_{ff}, I_f)$  ist ein aus der Theorie der Winkelkorrelationen bekannter geometrischer Koeffizient, der in <sup>7</sup> tabelliert ist.  $R$  schließlich ist ein Matrixelementfaktor und ist definiert als

$$R = \frac{\langle \psi_{I_f}(\text{fremd}) | H_\gamma(L') | \psi_{I_{ff}} \rangle}{\langle \psi_{I_f}(\text{normal}) | H_\gamma(L) | \psi_{I_{ff}} \rangle}.$$

Die vorausgesetzte Invarianz der Kernwechselwirkung und der  $\beta$ -Wechselwirkung gegen Zeitumkehr verbürgt bei geeigneter Phasenwahl der Kerneigenfunktionen die Realität von  $R$  wie auch von  $\lambda$  (vgl. Anhang). Der Asymmetriekoeffizient  $A$  in der Winkelkorrelation hängt stark von

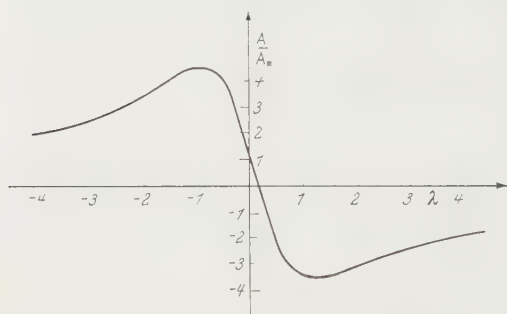


Fig. 1. Abhängigkeit des Anisotropiekoeffizienten  $A$  der  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation vom Verhältnis  $\lambda$  des Fermi-Matrixelementes zum Gamow-Teller-Matrixelement.  $A_0$  ist der Koeffizient für  $\lambda \rightarrow 0$ . Die Zahlen in der Zeichnung gelten für  $I_i = I_f = 7, 2$  (Beispiel I in §3)

$\lambda$  ab und kann als Funktion von  $\lambda$  sogar den Wert 0 annehmen (vgl. Fig. 1). In allen Fällen mit  $I_i = I_f$ , in denen  $\lambda$  ungleich 0 sein kann, muß zunächst aus einem anderen Experiment  $\lambda$  bestimmt werden, bevor eine Messung von  $A$  zu einer zuverlässigen Abschätzung von  $F$  ausgewertet werden kann.

$F_1(L, L', I_{ff}, I_f)$  und damit  $A$  kann in zwei Fällen von 0 verschieden sein:

a)  $L' = L \pm 1$ , d.h. es interferieren entweder zwei elektrische oder zwei magnetische  $\gamma$ -Übergänge benachbarter Multipolordnung miteinander.

b)  $L' = L$ , d.h. es interferieren ein elektrischer und ein magnetischer Multipol derselben Ordnung miteinander.

Der Matrixelementfaktor  $R$  hängt von Multipolordnung und Parität der beiden interferierenden  $\gamma$ -Übergänge und von der inneren Struktur der Kernzustände  $I_f$  und  $I_{ff}$  ab. Um möglichst scharfe Abschätzungen von  $F$  aus einer Messung von  $A$  zu gewinnen, braucht man Fälle, in

<sup>7</sup> ALDER, K., B. STECH u. A. WINNER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

denen  $R$  möglichst groß ist, in denen also der „paritätsfremde“ Übergang gegenüber dem „normalen“ möglichst stark begünstigt ist. Daher dürfte der Fall a) nur selten von praktischer Bedeutung sein; denn im allgemeinen zeigt der normale Übergang die kleinste mit den Spins  $I_i$  und  $I_{ff}$  verträgliche Multipolordnung  $L$ , und demgegenüber ist die nächsthöhere Multipolordnung  $L' = L + 1$  stark benachteiligt. Nur in Sonderfällen tritt nicht das niedrigste mögliche  $L$  im normalen Übergang auf; die niedrigste Multipolordnung  $L' = L - 1$  ist dann aber unabhängig von der Parität durch die innere Kernstruktur benachteiligt (vgl. z.B. die Diskussion des  $W^{182}$ -Spektrums unter dem Aspekt des  $K$ -Verbots<sup>8)</sup>). Eine Ausnahme kommt möglicherweise bei stark retardierten  $E1$ -Übergängen vor, denen gegenüber ein  $E2$ -Übergang begünstigt sein könnte (vgl. Beispiele III und IV in §3). Von Interesse ist jedoch vornehmlich der Fall b). Hier wiederum wird man besonders in folgenden Spezialfällen große Werte von  $R$  erhoffen:

I. Der normale Übergang ist ein  $M2$ - oder  $M1$ -Übergang, der paritätsfremde ein  $E2$ - oder  $E1$ -Übergang.

II. Der normale ist ein stark retardierter  $E1$ -Übergang, der paritätsfremde ein nicht denselben hohen Verboten unterliegender  $M1$ -Übergang. Die Verzögerung des  $E1$ -Übergangs kann bei leichten Kernen durch Isotopenspin-Auswahlregeln, bei schweren Kernen durch die mit einer Deformation zusammenhängende innere Struktur hervorgerufen werden.

Natürlich können in besonderen Fällen auch noch andere Kombinationen von Multipolen eine für Paritätsexperimente günstige Situation schaffen. Für die Fälle (I.) und (II.) sollen im nächsten Abschnitt je zwei typische Beispiele genauer betrachtet und eine numerische Abschätzung dazu gegeben werden.

### 3. Beispiele und numerische Abschätzungen \*

I. Als Beispiel für den Fall der  $E2$ - $M2$ -Interferenz werde der Zerfall  $A^{41} \xrightarrow{\beta^-} K^{41*} \xrightarrow{(M2)} K^{41}$  betrachtet. Die Grenzenergie des  $\beta$ -Spektrums liegt bei 1,2 MeV; man kann also für die Abschätzung von  $A$   $v/c = 1$  setzen. Die Spins und Paritäten sind  $I_i = 7/2^-$ ,  $I_f = 7/2^-$ ,  $I_{ff} = 3/2^+$ ; dann ist  $F_1(L, L, I_{ff}, I_f) = -0,654$ . Zum  $\beta$ -Zerfall kann bei  $I_i = I_f$  auch das Fermi-Matrixelement beitragen. Wegen der Auswahlregeln für den Isotopenspin sollte dieser Beitrag jedoch klein sein. Es möge daher  $\lambda = 0$  angenommen werden. Damit ergibt sich  $A \approx -0,2 \cdot RF$ .

\* Messungen am  $A^{41}$ ,  $Xe^{133}$  und  $Lu^{177}$  wurden von F. BOEHM und U. HAUSER durchgeführt. Nuclear Phys. (im Druck).

<sup>8</sup> ALAGA, G., K. ALDER, A. BOHR u. B. R. MOTTELSON: Dan. Mat. Fys. Medd. **29**, No. 9 (1955).

Zur Abschätzung von  $R$  führt die folgende Argumentation: Aus der gemessenen Lebensdauer  $\tau_{1/2} = 6,7 \cdot 10^{-9}$  sec des Zwischenzustandes<sup>9</sup> errechnet man eine Übergangswahrscheinlichkeit des  $M2$ -Übergangs, die um einen Faktor  $\sim 60$  unter der des Einteilchenmodells liegt<sup>10</sup>. Zum Bereich der Kerne mit Massenzahlen zwischen 19 und 67 findet man durchweg  $E2$ -Übergangswahrscheinlichkeiten, die erheblich über dem vom Einteilchenmodell vorausgesagten Wert liegen<sup>11</sup>. Aus dieser Systematik kann man als untere Grenze für die Begünstigung der  $E2$ -Übergänge einen Faktor 5 entnehmen. Im Einklang damit steht der Beschleunigungsfaktor 10 für den  $E2$ -Übergang des  $F^{19}$ <sup>12</sup>, dessen Kern ebenso wie der des  $K^{41}$  ein Proton und zwei Neutronen außerhalb abgeschlossener Schalen besitzt.

Das Einteilchenmodell sagt nun für die Massenzahl 41 eine  $E2$ -Übergangswahrscheinlichkeit voraus, die etwa 16mal so groß wie die  $M2$ -Übergangswahrscheinlichkeit ist<sup>10,13</sup>. Aus diesem  $E2/M2$ -Verhältnis, ferner dem zu erwartenden Begünstigungsfaktor für einen  $E2$ -Übergang und schließlich dem experimentellen Verzögerungsfaktor für den  $M2$ -Übergang findet man ein Matricelementverhältnis  $R \gtrsim \sqrt[4]{16 \cdot 5 \cdot 60} \approx 70$ . Mit  $R = 70$  ergibt sich für den Asymmetriekoeffizienten  $A = \pm 14F^*$ , so daß bereits bei einer Meßgenauigkeit, die  $|A|$  auf  $10^{-3}$  nach oben begrenzt, eine Abschätzung  $F^2 < 5 \cdot 10^{-9}$  möglich wird.

II. Als Beispiel einer  $E1-M1$ -Interferenz werde der Zerfall  $Xe^{133} \beta^-$   $Cs^{133*} \longrightarrow Cs^{133}$  über das 81 keV-Niveau des  $Cs^{133}$  betrachtet. Die Abschätzung des Asymmetriekoeffizienten  $A$  erfolgt vollkommen analog zum vorigen Beispiel. Hier ist wegen  $\Delta I = 1$  im  $\beta$ -Zerfall  $\lambda = 0$ . In die Abschätzung von  $R$  geht die Lebensdauer  $\tau_{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-9}$  sec des Zwischenzustandes<sup>14</sup> ein. Nimmt man für den praktisch undeformierten  $Cs^{133}$ -Kern versuchsweise die  $E1$ -Übergangswahrscheinlichkeit des Einteilchenmodells an, so ergibt sich ein  $R = 290$ . Realistischer erscheint es, für den  $E1$ -Übergang etwa die gleiche Verzögerung gegenüber dem Ein-

\* Das Vorzeichen hängt von der relativen Phase der Funktionen  $\psi$ (normal) und  $\psi$ (fremd) ab, die durch die geforderte Zeitumkehrinvarianz der Kernkräfte auf die Werte 0 und  $\pi$  festgelegt ist; die Entscheidung zwischen beiden hängt von spezielleren Eigenschaften der paritätsverletzenden Kernkräfte ab.

<sup>9</sup> ELLIOTT, L. G.: Phys. Rev. **85**, 942 (1952).

<sup>10</sup> Zum Einzel-Proton-Wert vgl. z. B. MOSZKOWSKI, S. A. in „Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“, chap. XIII, edit. by K. SIEGBAHN. Amsterdam: North Holland Publ. Company 1955.

<sup>11</sup> Vgl. die Zusammenstellung im Artikel von ALBURGER, D. E.: Handbuch der Physik, herausgeg. von S. FLÜGGE, Bd. XLII, und die dort zitierte Literatur. Berlin 1957.

<sup>12</sup> THIRION, J., G. A. BARNES u. C. C. LAURITSEN: Phys. Rev. **94**, 1076 (1954).

<sup>13</sup> STECH, B.: Z. Naturforsch. **7a**, 401 (1952).

<sup>14</sup> BODENSTEDT, E., H. J. KÖRNER u. E. MATHIAS: Nuclear Phys. **11**, 584 (1959).

teilchenwert anzunehmen, die der  $M1$ -Übergang besitzt. Dann ist  $R$  einfach das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten im Einteilchenmodell  $R \simeq 12$ . Im zweiten Fall wird  $A = \pm 8F$ ; und eine Messung  $|A| < 10^{-3}$  würde die Abschätzung  $F^2 < 1,5 \cdot 10^{-8}$  liefern.

III. Als Beispiel für den Fall der  $M1$ - $E1$ -Interferenz werde der Zerfall  $\text{Yb}^{175} \xrightarrow{\beta^-} \text{Lu}^{175} (396 \text{ keV}) \xrightarrow{\gamma (E1)} \text{Lu}^{175} (114 \text{ keV})$  betrachtet (vgl. Fig. 2). Die Grenzeenergie des  $\beta$ -Spektrums liegt bei 70 keV, so daß man im Experiment mit einem durchschnittlichen  $v/c \approx 0,45$  rechnen muß. Mit den in Fig. 2 angegebenen Spins ergibt sich  $F_1(L, L, I_{ff}, I_f) = -0,174$  und  $A = -0,1 \cdot RF$ . Weiterhin soll  $R$  abgeschätzt werden: Die partielle Lebensdauer des Niveaus  $D$  gegen  $\gamma$ -Zerfall zum Niveau  $B$  wurde experimentell zu  $\tau = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$  bestimmt<sup>16</sup> und der Übergang als praktisch reiner  $E1$ -Übergang identifiziert<sup>15</sup>. Hieraus errechnet sich eine Übergangswahrscheinlichkeit, die um einen Faktor  $\sim 10^6$  gegenüber dem Einzelprotonwert verkleinert ist.

Eine Abschätzung der zu erwartenden  $M1$ -Übergangswahrscheinlichkeit erscheint bei diesem stark deformierten

Kern schwierig. Man kann jedoch hoffen, durch folgende Überlegung einen gewissen Anhaltspunkt zu gewinnen: Der sehr kleine paritätsverletzende Anteil des Hamilton-Operators für den Kern kann als Störung aufgefaßt werden, die zu einem Eigenzustand des normalen Hamilton-Operators kleine Anteile von anderen Eigenzuständen desselben Drehimpulses, aber anderer Parität hinzumischt. Für den Zustand  $D$  mit Spin  $9/2$  und negativer Parität kommen als Störpartner alle  $9/2^+$ -Zustände des  $\text{Lu}^{175}$  in Frage, insbesondere auch der Zustand  $B$ , der energetisch dicht benachbart ist. Vergleichbare Beimischungen zu  $D$  können durch höher liegende  $9/2^+$ -Zustände geliefert werden, aber nur soweit sie energetisch nicht wesentlich weiter als  $B$  von  $D$  entfernt liegen. Da solche Niveaus nicht mit Sicherheit bekannt sind, soll hier von ihrem Beitrag abgesehen und der Zustand  $B$  als Repräsentant für die Gesamtheit aller Störterme fremder Parität angesehen werden. Man kann dann schreiben:  $\psi_D = \psi_D^- +$

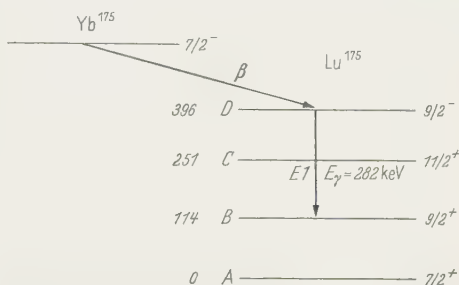


Fig. 2. Niveauschema des  $\text{Lu}^{175}$  nach Ref.<sup>15</sup>. Es ist nur ein Teil der bekannten Terme und von den zahlreichen vermessenen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Übergängen nur die hier betrachtete  $\beta$ - $\gamma$ -Kaskade eingezeichnet

<sup>15</sup> HATCH, E. N., F. BOEHM, P. MARMIER u. J. W. M. DU MOND: Phys. Rev. **104**, 745 (1956).

<sup>16</sup> VARTAPÉTIAN, H.: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 65 (1957).

$F\psi_B^+$  und findet

$$FR = \frac{\langle \psi_D | M1 | \psi_B^+ \rangle}{\langle \psi_D | E1 | \psi_B^+ \rangle} = F \frac{\langle \psi_B | M1 | \psi_B^+ \rangle}{\langle \psi_D | E1 | \psi_B^+ \rangle} \star.$$

Der Nenner ergibt sich aus der bekannten Lebensdauer des Niveaus  $D$  (s. oben). Der Zähler stellt bis auf bekannte Faktoren den Erwartungswert des magnetischen Moments im Zustand  $B$  dar. Dieses ist nach dem kollektiven Modell innerhalb des Rotationsbandes der Zustände  $A, B, C$  durch die experimentell bekannte  $M1$ -Übergangswahrscheinlichkeit von  $B$  nach  $A$  und durch das magnetische Moment des Grundzustandes festgelegt<sup>17</sup>.

Hier ist das magnetische Moment  $\mu_B$  im Zustand  $B$  praktisch gleich dem des Grundzustandes  $\mu_A$  (oder, für den zweiten Satz von möglichen  $g$ -Faktoren  $g_R$  und  $g_K$ , größer als das des Grundzustandes; vgl. dazu die Gln. (V.17) und (V.19) und die Tabelle V.5 in Ref.<sup>17</sup>). Mit dem Wert  $\mu_A = 2,0 \text{ n.m.}$  aus dem Experiment<sup>18</sup> findet man  $R \approx 100$  und damit  $A = \pm 10F$ . Wird  $|A|$  auf  $10^{-3}$  genau gemessen, so ist eine Abschätzung  $F^2 < 10^{-8}$  möglich.

IV. Ganz analog wie beim  $\text{Yb}^{175}$  liegen die Verhältnisse beim Zerfall des  $\text{Lu}^{177}$  zum  $\text{Hf}^{177}$ . Es treten genau dieselben Spins und Gamma-Linien auf; nur die Paritäten in Mutter- und Tochterkern sind gerade vertauscht. Die Abschätzung von  $A$  kann mit denselben Argumenten wie oben gemacht werden. Das Ergebnis ist ungünstiger, da die partielle Lebensdauer des Zwischenzustandes bei 321 keV gegen  $\gamma$ -Zerfall zum Niveau 113 keV nur  $\tau_{1/2} = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$  beträgt<sup>19</sup>. Ferner ist das magnetische Moment  $\mu_A = 0,6 \text{ n.m.}$ <sup>20</sup> kleiner als beim  $\text{Lu}^{175}$ . Man erhält  $R \approx 4$  und  $A = \pm 0,6F$ .

Natürlich kann die hier vorgenommene Abschätzung der  $M1$ -Amplitude sehr falsch sein. Die Berücksichtigung der anderen  $9/2^+$ - bzw.  $9/2^-$ -Zustände als Störpartner könnte zu günstigeren wie auch zu ungünstigeren Werten von  $R$  führen. Es soll hier auch nur ein Anhaltspunkt über die mögliche Größenordnung der  $M1$ -Amplitude und damit von  $R$  gegeben werden. Genauere und zuverlässigere Angaben erscheinen beim gegenwärtigen Stand der Kenntnis von der Kernstruktur nicht möglich. Tatsächlich haftet allen bisherigen Bestimmungen von  $F$  unausgesprochen die gleiche Unsicherheit an; denn in jedem Fall wird eine Aussage

\* Im Sinne der hier vorgenommenen groben Abschätzung ist die  $E2$ -Amplitude trotz des großen inneren Quadrupolmomentes des  $\text{Lu}^{175}$  neben der größeren  $M1$ -Amplitude vernachlässigbar.

<sup>17</sup> ADLER, K., A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON u. A. WINIHER: Rev. Mod. Phys. **28**, 432 (1956), Abschnitt V.

<sup>18</sup> STEUDEL, A.: Naturwiss. **44**, 371 (1957).

<sup>19</sup> RUNGE, K., U. HAUSER u. F. BOEHM: Z. Physik (im Druck).

<sup>20</sup> SPECK, D.R.: Bull. Amer. Phys. Soc. II **1**, 282 (1956).

über einen Übergang benutzt, der von einem unbekannten Zustand ausgeht. Die innere Struktur dieses Zustands ist aber unter anderem durch nicht bekannte Eigenschaften der paritätsverletzenden Wechselwirkung (z.B. durch Auswahlregeln für ihre Matrixelemente) bestimmt. Aus diesem Grunde läßt sich auch erst aus einer größeren Anzahl vergleichbarer Experimente ein vertrauenswürdiger Schluß auf die Erhaltung der Parität in Nukleon-Nukleon-Wechselwirkungen ziehen.

#### 4. Einfach verbotene $\beta$ -Zerfälle und Störeffekte

Bei schweren Kernen treten häufig verbotene  $\beta$ -Zerfälle auf, die vielleicht günstige Beispiele für die Nachprüfung der Paritätserhaltung durch  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelationen bieten können. Deshalb soll der Fall einfach verbotener  $\beta$ -Zerfälle in der Näherung  $\xi = \frac{Z\alpha}{2R} \gg 1$  hier diskutiert werden. ( $Z$  = Kernladungszahl,  $\alpha$  = Feinstrukturkonstante,  $R$  = Kernradius.) In dieser Näherung kann die Wellenfunktion für das Elektron geschrieben werden als (von Normierungsfaktoren ist abgesehen)<sup>21</sup>:

$$\psi_e = [1 + i\xi(\vec{\alpha} \cdot \vec{r})]\chi_e, \quad (4)$$

wobei  $\chi_e$  den Spinor für das freie Elektron bedeutet. Ortsabhängige Glieder, die den Impuls des Elektrons enthalten, sind vernachlässigt. In der Formel (1) ist nun lediglich  $\chi_e$  durch  $\psi_e$  zu ersetzen. Man findet für einfach verbotene  $\beta$ -Zerfälle ( $\Delta I = 0, \pm 1, \Delta\pi = ja$ ) genau dieselbe Winkelkorrelation wie für erlaubte Zerfälle. Formeln (2) und (3) gelten unverändert. Im Fall  $\Delta I = 0$  geht wiederum ein Verhältnis von zwei  $\beta$ -Zerfalls-Matrixelementen ein. Formel (3) gilt weiter mit  $\lambda'$  statt  $\lambda$ . Es gilt:

$$\lambda' = \frac{-C_A \xi f i(\vec{r} \cdot \vec{\sigma}) + C_A f \gamma_5}{C_A \xi f (\vec{r} \times \vec{\sigma}) - C_V \xi f i \vec{r} - C_V f \vec{\alpha}} \quad (5)$$

$\lambda'$  ist wiederum reell. Einfach verbotene Zerfälle mit  $\Delta I = 2$  sind bei der Näherung (4) für die Elektronenfunktion nicht erfaßt. Sie führen ebenfalls zu einem zu  $F$  proportionalen  $\cos \Theta$ -Term in der  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelation, zeigen jedoch zusätzlich einen  $\cos^2 \Theta$ -Term.

Bei erlaubten und einfach verbotenen  $\beta$ -Zerfällen könnten ferner höhere Potenzen von  $\cos \Theta$  durch die Mitwirkung höher verbotener Matrixelemente zustande kommen; diese Beiträge sind jedoch auch in sehr genauen Experimenten noch zu vernachlässigen. Bei einfach verbotenen Zerfällen mit  $\Delta I = 0, \pm 1$  muß man dagegen mit  $\cos^2 \Theta$ -Termen rechnen, wenn die Näherung  $\xi \gg 1$  nicht gut ist. Meistens hat das  $\beta$ -Spektrum die Form eines erlaubten Spektrums; dann ist auch die Winkelkorrelation (von einem zu  $F$  proportionalen  $\cos \Theta$ -Term natürlich

<sup>21</sup> JACKSON, J. D., S. B. TREIMAN u. H. W. WYLD jr.: Z. Physik **150**, 640 (1958).

abgesehen) annähernd isotrop<sup>22</sup>. Genauere Messungen zeigen jedoch  $\cos^2 \Theta$ -Terme in  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationen<sup>23</sup>. Die gefundene Anisotropie ist nicht groß und sollte die Entdeckung eines  $\cos \Theta$ -Terms nicht erschweren. Die Erschwerung eines Paritätsexperiments durch einen großen  $\cos^2 \Theta$ -Term kann allerdings auftreten, wenn in der Messung die Korrelation zwischen dem betrachteten  $\gamma$ -Quant und irgendwelchen Konversionselektronen miterfaßt wird. In diesen Korrelationen ergibt sich eine ungerade Potenz von  $\cos \Theta$  aber auch nur für den Fall der Paritätsverletzung in Kernzuständen. In jedem Fall ist das Auftreten einer Asymmetrie um  $90^\circ$  in einer  $\beta$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation ein eindeutiges Kriterium für eine Paritätsverletzung in der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung.

### 5. $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen

$\gamma$ - $\gamma$ -Richtungskorrelationen stellen voraussichtlich kein brauchbares Mittel dar, um die Paritätserhaltung in Kernzuständen zu prüfen, da ein  $\cos \Theta$ -Term nur proportional zu  $F^2$  sein könnte. Die zirkulare Polarisation eines  $\gamma$ -Strahls ist dagegen gegeben durch:

$$Z = \frac{M_{+1} - M_{-1}}{M_{+1} + M_{-1}} = 2RF, \quad (6)$$

wenn man von quadratischen Gliedern in  $F$  absieht.  $M_{\pm 1}$  sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für rechts- bzw. linkszirkular polarisierte Strahlung;  $R$  ist wieder das Verhältnis des Matrixelements des paritätsfremden Übergangs zu dem des normalen Übergangs. In zwei Fällen ergaben sich aus der Abwesenheit einer Zirkularpolarisation gute Abschätzungen von  $F$ , obwohl die Werte für  $R$  nur in der Größenordnung von 10 lagen<sup>3</sup>. Weit größere Werte für  $R$  sollte man in Fällen erwarten, wo der normale Übergang hochgradig verzögert ist. Als extremes Beispiel kann der vom isomeren  $9^-$ -Niveau des  $\text{Hf}^{180}$  ( $5,5^h$  Halbwertszeit) ausgehende  $E1$ -Übergang zum  $8^+$ -Niveau gelten, dessen Wahrscheinlichkeit gegenüber dem Einteilchenmodell um einen Faktor  $\sim 10^{16}$  verkleinert ist. Ein durch Paritätsmischung in den Kernniveaus ermöglichter  $M1$ -Übergang könnte demgegenüber stark begünstigt sein. Eine quantitative Angabe über  $R$  kann nicht gut gemacht werden; aber man sollte bei einem solchen Beispiel auf extreme Verhältnisse hoffen, um hier — wenn überhaupt — eine Verletzung der Parität bei Kernwechselwirkungen zu entdecken. Da der fragliche Übergang jedoch nur eine Energie von 58 keV hat, kann die Zirkularpolarisation gegenwärtig nicht genau genug auf direktem Wege gemessen werden. Man kann sich

<sup>22</sup> FUCHS, M.: Ph. D. Diss. University of Michigan 1951.

<sup>23</sup> Vgl. z. B. die Zusammenstellung im Artikel von FRAUENFELDER, H. in „Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“, chap. XIX, edit. by K. SIEGBAHN. Amsterdam: North Holland Publ. Company 1955.

aber dadurch behelfen, daß man die Korrelation zwischen der Richtung dieses energiearmen Quants und der Zirkularpolarisation des nachfolgenden  $E2$ -Übergangs zum  $6^+$ -Niveau mißt. Der Grad der Zirkularpolarisation des zweiten Quants in Abhängigkeit vom Winkel  $\Theta$  zwischen den Richtungen beider Quanten ergibt sich, da einer der beteiligten (als rein vorausgesetzten) Multipole von der Ordnung  $L=1$  ist, zu:

$$Z(\Theta) = 2RF \frac{F_1(L_1 L_1 I_i I_f) F_1(L_2 L_2 I_{ff} I_f) \cos \Theta}{1 + F_2(L_1 L_1 I_i I_f) F_2(L_2 L_2 I_{ff} I_f) P_2(\cos \Theta)} \star. \quad (7)$$

Dabei sind  $F_1(LLII')$ ,  $F_2(LLII')$  die aus der Theorie der Winkelkorrelationen bekannten geometrischen Koeffizienten<sup>24-26</sup>.  $L_1$  ist die Multipolarität des ersten Übergangs, hier  $L_1=1$ ;  $L_2$  die des zweiten Übergangs, hier  $L_2=2$ .  $I_i, I_f, I_{ff}$  sind die Spins des Anfangs-, Zwischen- und Endzustands, hier  $I_i=9, I_f=8, I_{ff}=6$ .  $F$  bedeutet die Amplitude der Wellenfunktion „falscher“ Parität im Niveau  $I_i$  oder  $I_f$ .  $R$  ist das Matricelementverhältnis  $M1$  zu  $E1$  des ersten Übergangs. Der entsprechende Faktor im zweiten Übergang wurde  $=0$  gesetzt. Ebenso sind alle in  $F$  quadratischen Terme vernachlässigt. Wesentlich ist, daß der Polarisationsgrad  $Z$  von der gleichen Größenordnung ist wie im einfachen Fall der direkten Messung [vgl. Formel (6)], da er durch den Matricelementfaktor des ersten Übergangs allein bestimmt wird. (In einer reinen Richtungskorrelation dagegen wäre der  $\cos \Theta$ -Term proportional dem Produkt der  $R$ -Werte aus beiden Übergängen.)

Im Beispiel des  $\text{Hf}^{180}$  hat man die Werte:

$$F_1(1, 1, 9, 8) = +0,816$$

$$F_1(2, 2, 6, 8) = -0,621$$

$$F_2(1, 1, 9, 8) = +0,187$$

$$F_2(2, 2, 6, 8) = -0,381.$$

Damit ergibt sich:

$$Z(\Theta) = 2RF \frac{0,500 \cos \Theta}{1 - 0,071 P_2(\cos \Theta)} \quad (8)$$

und eine maximale Polarisation  $Z_{\max} = \pm 1,1RF$  bei den Winkeln  $\Theta_{\max} = 0^\circ$  und  $180^\circ$ .

Herrn Professor Dr. B. STECH danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung. Herrn Professor Dr. F. BOEHM und Herrn Dr. U. HAUSER bin ich für zahlreiche Diskussionen und Hinweise auf Anwendungsbeispiele sehr dankbar. Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft bin ich für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

\* Für den allgemeinen Fall vgl. Formel (A.23) im Anhang.

<sup>24</sup> BIEDENHARN, L.C., u. M.E. ROSE: Rev. Mod. Phys. **25**, 729 (1953).

<sup>25</sup> FERENTZ, M., u. N. ROSENZWEIG: Argonne National Lab. Report ANL-5324.

In <sup>24, 25</sup> ist  $F_\nu(L, L', I, I')$  für gerades  $\nu$  tabelliert.

<sup>26</sup> Siehe Ref. 7: Tabellen von  $F_\nu(L, L', I, I')$  für ungerades  $\nu$ .

## Anhang

Zur Berechnung der  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelationen werden folgende Dichtematrizen gebildet:

$$\varrho_{\beta} = \int \sum_{M_i} \langle I_f M_f | H_{\beta} | I_i M_i \rangle \langle I_f M'_f | H_{\beta} | I_i M_i \rangle^* \quad (\text{A.1})$$

für den  $\beta$ -Zerfall,

$$\varrho_{\gamma} = \sum_{M_{ff}} \langle I_{ff} M_{ff} | H_{\gamma} | I_f M_f \rangle \langle I_{ff} M'_{ff} | H_{\gamma} | I_f M'_f \rangle^* \quad (\text{A.2})$$

für den  $\gamma$ -Übergang. Dabei bedeutet  $\int$  eine Summation über die Eigenschaften der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung, die nicht beobachtet werden. Zur Berechnung von  $\varrho_{\beta}$  ist im allgemeinen Fall zu schreiben:

$$H_{\beta} = C_A \vec{\sigma} \langle \psi_e^+ | \vec{\sigma} (1 + \gamma_5) | \psi_v \rangle - C_A \gamma_5 \langle \psi_e^+ | 1 + \gamma_5 | \psi_v \rangle \left. \begin{array}{l} \\ + C_V \langle \psi_e^+ | 1 + \gamma_5 | \psi_v \rangle - C_V \vec{\alpha} \langle \psi_e^+ | \vec{\alpha} (1 + \gamma_5) | \psi_v \rangle \end{array} \right\} \quad (\text{A.3})$$

Bei der Beschränkung auf erlaubte Zerfälle und einfach verbotene Zerfälle bei schweren Kernen, wo gilt  $\xi = Z\alpha/2R \gg 1$ , kann gesetzt werden:

$$\psi_v = \chi_v, \quad \psi_e = [1 + i\xi(\vec{\alpha} \cdot \vec{r})] \chi_e \quad (\text{A.4})$$

[vgl. Formel (4) im Text]. Mit  $\chi_v, \chi_e$  sind jeweils die Dirac-Spinoren für freie Teilchen gemeint. Von Normierungsfaktoren, die allen Termen von  $H_{\beta}$  gemeinsam sind, kann abgesehen werden, da sie in Winkelkorrelationen nicht eingehen.

Setzt man (A.4) in (A.3) ein, so folgt:

$$H_{\beta} = H_{\beta}^{(0)} + H_{\beta}^{(1)} \quad (\text{A.5})$$

mit

$$H_{\beta}^{(0)} = C_A \vec{\sigma} \cdot \langle \vec{\sigma} (1 + \gamma_5) \rangle + C_V 1 \cdot \langle (1 + \gamma_5) \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$H_{\beta}^{(1)} = \left\{ C_A \xi (\vec{r} \times \vec{\sigma}) - \xi C_V i \vec{r} - C_V \cdot \vec{\alpha} \cdot \langle \vec{\alpha} (1 + \gamma_5) \rangle \right. \\ \left. + \{ \xi C_A i (\vec{r} \cdot \vec{\sigma}) - C_A \gamma_5 \} \cdot \langle (1 + \gamma_5) \rangle \right\} \quad (\text{A.7})$$

Die Dirac-Klammern sollen das jeweils mit  $\chi_e^+$  und  $\chi_v$  zu bildende Leptonen-Matrixelement bedeuten. Außerhalb der Klammern stehen die Nukleonenoperatoren. In allen weiteren Rechnungen ist von Interferenzen der durch  $H_{\beta}^{(0)}$  beschriebenen erlaubten und der durch  $H_{\beta}^{(1)}$  beschriebenen verbotenen Übergängen abgesehen, da sie in  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelationen  $\cos \Theta$ -Glieder proportional zu  $F^2$  statt zu  $F$  liefern würden. Infolge der Näherung (A.4) kommen Tensoren 2. Stufe in  $H_{\beta}$  nicht vor. Das bedeutet den Ausschluß von „unique forbidden transitions“ und bewirkt, daß in allen  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelationen nur isotrope und zu  $\cos \Theta$  proportionale Glieder, aber keine höheren Potenzen in  $\cos \Theta$  auftreten.

Nun wird  $H_{\beta}^{(0)}$  oder  $H_{\beta}^{(1)}$  aus (A.6) bzw. (A.7) in (A.1) eingesetzt. Die durch  $\int$  angedeuteten Summationen gehen über die magnetischen Quantenzahlen des Elektrons und des Neutrinos; ferner ist in  $\int$  eine Mitteilung über den Impuls des Neutrinos enthalten. Wählt man die Richtung des Elektronenimpulses als  $z$ -Richtung, so findet man für die Dichtematrix des  $\beta$ -Zerfalls:

$$\varrho_{\beta} = \delta_{M_f M'_f} \left\{ 1 + \lambda^2 + \frac{v}{c} \frac{I_f(I_f+1) - I_i(I_i+1) + 2}{2 I_f(I_f+1)} (1 - 2\lambda \sqrt{I_f(I_f+1)}) M'_f \right\} K^2, \quad (\text{A.8})$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Es ist zu setzen:

$$K = C_A \int \vec{\sigma}, \quad \lambda = \frac{C_V \int 1}{C_A \int \vec{\sigma}} \quad \text{für erlaubte } \beta\text{-Zerfälle, } H_\beta = H_\beta^{(0)}. \quad (\text{A.9})$$

$$\left. \begin{aligned} K &= \xi C_A \int (\vec{v} \times \vec{\sigma}) - \xi C_V \int i \vec{v} - C_V \int \vec{x} \\ \lambda &= \frac{-\xi C_A \int i (\vec{v} \cdot \vec{\sigma}) + C_A \int \gamma_5}{\xi C_A \int (\vec{v} \times \vec{\sigma}) - \xi C_V \int i \vec{v} - C_V \int \vec{x}} \end{aligned} \right\} \quad \text{für verbotene } \beta\text{-Zerfälle, } H_\beta = H_\beta^{(1)}. \quad (\text{A.10})$$

Die Integrale bezeichnen reduzierte Matrixelemente und sind wie üblich definiert:

$$\int \Omega = \langle I_i M_i L M | I_f M_f \rangle^{-1} \langle I_f M_f | \Omega_{LM} | I_i M_i \rangle \quad (\text{A.11})$$

$\Omega_{LM}$  ist ein Tensoroperator,  $\langle I_i M_i L M | I_f M_f \rangle$  ein Clebsch-Gordon-Koeffizient in der Definition von CONDON und SHORTLEY<sup>27</sup>.

Setzt man die Invarianz der Kernkräfte gegen Zeitumkehr voraus, so lassen sich die Phasen der Kerneigenfunktionen so wählen, daß gilt:

$$T |I, M\rangle = (-1)^{I-M} |I, -M\rangle \quad (\text{A.12})$$

wobei  $T$  den Operator für Zeitumkehr bedeutet. Analog gilt für alle in (A.9) und (A.10) vorkommenden Operatoren  $\Omega_{LM}$  ( $L=0,1$ ):

$$T \Omega_{L,M} T^\dagger = (-1)^{L-M} \Omega_{L,-M}. \quad (\text{A.13})$$

Dann folgt, daß alle reduzierten Matrixelemente  $\int \Omega$  reell sind<sup>28</sup>; mithin auch  $K$  und  $\lambda$ , wenn die Kopplungskonstanten  $C_A, C_V$  im  $\beta$ -Zerfall reell sind.

Zur Berechnung von  $\varrho_\gamma$  nach (A.2) wird  $H_\gamma$  nach Multipolen entwickelt. Von konstanten Faktoren abgesehen kann man schreiben:

$$H_\gamma = \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \sum_{\sigma=0,1} \sqrt{2L+1} D_{MP}^L(\varphi, \Theta, 0) P^\sigma \mathfrak{M}_{L,M}(\sigma). \quad (\text{A.14})$$

Dieser Ausdruck beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Kern und einem emittierten  $\gamma$ -Quant, dessen Richtung durch die Winkel  $\Theta, \varphi$  beschrieben wird und das die Polarisation  $P = \pm 1$ , d.h. rechts- bzw. linkszirkuläre Polarisierung hat. Die Multipoloperatoren zeigen unter Zeitumkehr das Verhalten:

$$T \mathfrak{M}_{L,M}(\sigma) T^\dagger = (-1)^{L-M} \mathfrak{M}_{L,-M}(\sigma). \quad (\text{A.15})$$

Mit ihnen gebildete reduzierte Matrixelemente sind also wiederum reell.  $\sigma$  unterscheidet die magnetischen und elektrischen Multipole; es gilt  $\sigma=0$  im magnetischen und  $\sigma=1$  im elektrischen Fall.

Aus (A.14) und (A.2) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_\gamma &= \sum_{L,L',\sigma,\sigma'} \sum_v P^{L+L'+\sigma+\sigma'+v} F_v(L, L', I_f, I_i) \delta_L(\sigma) \delta_{L'}(\sigma') \\ &\quad \times (-1)^{I_f-M_f} \langle I_i M_i, I_f, -M_f' | v, M_f - M_f' \rangle \cdot D_{M_f' - M_f, 0}^v(\varphi, \Theta, 0). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.16})$$

<sup>27</sup> CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra. Cambridge 1935.

<sup>28</sup> Vgl. z. B. Ref. <sup>24</sup>.

Dabei bedeuten  $\delta_L(\sigma)$ ,  $\delta_{L'}(\sigma')$  reduzierte Matrixelemente, definiert wie in <sup>29</sup>:

$$\delta_L(\sigma) = \langle I_f M_f L M | I_{ff} M_{ff} \rangle^{-1} \langle I_{ff} M_{ff} | \mathfrak{M}_{L,M}(\sigma) | I_f M_f \rangle \quad (\text{A.17})$$

und analog für die gestrichenen Größen.

(A.16) unterscheidet sich von der üblicherweise angegebenen Dichtematrix eines  $\gamma$ -Übergangs<sup>30</sup> nur durch den Exponenten von  $P$ . Bei Paritätserhaltung ist nämlich stets  $L + L' + \sigma + \sigma'$  eine gerade Zahl, so daß gilt:  $PL + L' + \sigma + \sigma' + \nu = P\nu$  für  $P = \pm 1$ . Bei Paritätsverletzungen in Kernzuständen aber können paritätsfremde Multipole miteinander interferieren, d.h. die Summe  $L + L' + \sigma + \sigma'$  kann eine ungerade Zahl sein, wobei dann gilt:

$$PL + L' + \sigma + \sigma' + \nu = P\nu + 1$$

Aus (A.8) und (A.16) ergibt sich die  $\beta$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation vermöge der Formel

$$W(\Theta) = \sum_{P=\pm 1} \sum_{M_f, M_{f'}} \varrho_\beta \cdot \varrho_\gamma$$

$$\text{zu:}$$

$$W(\Theta) = \sum_{L, \sigma} \delta_L^2(\sigma) + \left. \begin{aligned} &+ \sum_{L, L', \sigma, \sigma'} [1 + (-1)^{L+L'+\sigma+\sigma'+1}] F_1(L, L', I_{ff}, I_f) \delta_L(\sigma) \delta_{L'}(\sigma') \times \\ &\times \frac{v}{c} \frac{1 - 2\lambda \sqrt{I_f(I_f+1)}}{1 + \lambda^2} \frac{I_f(I_f+1) - I_i(I_i+1) + 2}{4 \sqrt{3 I_f(I_f+1)}} \cos \Theta. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.18})$$

(Bei der Berechnung sind konstante Faktoren wie z.B.  $K^2$  weggelassen worden.) An (A.18) erkennt man, daß genau dann ein nicht verschwindender  $\cos \Theta$ -Term auftritt, wenn zwei paritätsfremde Multipole miteinander interferieren. Aus (A.18) gewinnt man für den Fall reiner Multipole  $-L$  im normalen,  $L'$  im paritätsfremden Übergang — mit der Abkürzung  $RF = \delta_{L'}(\sigma')/\delta_L(\sigma)$  unmittelbar Formel (2), (3) und (5), wobei  $\lambda$  durch (A.9) oder (A.10) gegeben ist.

Die  $\gamma$ -Übergangswahrscheinlichkeit für ein Quant vorgeschriebener zirkularer Polarisation  $P$  ergibt sich aus (A.16) bis auf von  $P$  unabhängige Konstanten als:

$$M_P = \sum_{M_f, M_{f'}} \delta M_f M_{f'} \cdot \varrho_\gamma. \quad (\text{A.19})$$

Beschränkt man sich auf einen festen Multipol  $L$ , so folgt hieraus unter Vernachlässigung der in  $F$  quadratischen Glieder mit der Abkürzung  $RF = \delta_L(\sigma')/\delta_L(\sigma)$  Formel (6) des Textes.

Die Korrelation zwischen einem  $\gamma$ -Quant beliebiger Polarisation und einem zweiten Quant vorgeschriebener Zirkularpolarisation  $P$  ergibt sich aus (A.16) nach der Formel:

$$M_P(\Theta) = \sum_{P_i=\pm 1} \sum_{M_f, M_{f'}} \varrho_\gamma(I_i \rightarrow I_f) \cdot \varrho_\gamma(I_f \rightarrow I_{ff}) \quad (\text{A.20})$$

wobei  $\sum_{P_i}$  die Summe über die Polarisationen des ersten Quants bedeutet, während  $\varrho_\gamma(I_f \rightarrow I_{ff})$  noch von einer Polarisationsquantenzahl  $P$  des zweiten Quants abhängt. Man findet:

$$M_P(\Theta) = \left. \begin{aligned} &\sum_{L_1 L_1' \sigma_1' L_2 L_2' \sigma_2' \nu} \sum_{L_2 L_2' \sigma_2' \nu} (-1)^\nu P L_2 + L_2' + \sigma_2 + \sigma_2' + \nu \times \\ &\times [1 + (-1)^{L_1 + L_1' + \sigma_1 + \sigma_1' + \nu}] \delta_{L_1}(\sigma_1) \delta_{L_1'}(\sigma_1') \delta_{L_2}(\sigma_2) \delta_{L_2'}(\sigma_2') \times \\ &\times F_\nu(L_1 L_1' I_i I_f) \cdot F_\nu(L_2 L_2' I_{ff} I_f) P_\nu(\cos \Theta). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.21})$$

Der Index 1 verweist auf das erste, der Index 2 auf das zweite Quant.

<sup>29</sup> Vgl. Ref. <sup>24</sup>.

<sup>30</sup> Vgl. z.B. Ref. <sup>7</sup>.

Beschränkt man sich auf einen festen Multipol in jedem der beiden Übergänge, so findet man folgende Abhängigkeit der zirkularen Polarisation des zweiten Quants von dem Winkel  $\Theta$  zwischen den Richtungen beider Quanten:

$$Z(\Theta) = \frac{M_{+1}(\Theta) - M_{-1}(\Theta)}{M_{+1}(\Theta) + M_{-1}(\Theta)} = \frac{R_2 \sum_{\substack{\nu=\text{gerade} \\ r \text{ gerade}}} w(\nu) + R_1 \sum_{\substack{\nu=\text{ungerade} \\ r \text{ ungerade}}} w(\nu)}{\sum_{\substack{\nu=\text{gerade} \\ r \text{ gerade}}} w(\nu) + R_1 R_2 \sum_{\substack{\nu=\text{ungerade} \\ r \text{ ungerade}}} w(\nu)} \quad (\text{A.22})$$

mit  $w(\nu) = (-1)^\nu F_\nu(L_1 L_1 I_i I_f) F_\nu(L_2 L_2 I_{ff} I_f) P_\nu(\cos \Theta)$  und den Matrixelementfaktoren

$$R_1 = -\frac{2\delta_{L_1}(\sigma_1)\delta_{L_1}(\sigma'_1)}{\delta_{L_1}^2(\sigma_1) + \delta_{L_1}^2(\sigma'_1)} \quad \text{für den ersten Übergang,}$$

$$R_2 = -\frac{2\delta_{L_2}(\sigma_2)\delta_{L_2}(\sigma'_2)}{\delta_{L_2}^2(\sigma_2) + \delta_{L_2}^2(\sigma'_2)} \quad \text{für den zweiten Übergang.}$$

In der Näherung, daß im zweiten Übergang der paritätsfremde Anteil stark benachteiligt ist (vgl. das Beispiel in § 5, wo der zweite Übergang  $E2$  ist), gilt  $\delta_{L_2}(\sigma'_2) \ll \delta_{L_2}(\sigma_2)$ , also  $R_2 \approx 0$ .

Setzt man weiter

$$R_1 \approx 2 \frac{\delta_{L_1}(\sigma'_1)}{\delta_{L_1}(\sigma_1)} = 2RF,$$

was die Vernachlässigung der in  $F$  quadratischen Glieder bedeutet, so vereinfacht sich (A.22) zu:

$$Z(\Theta) = 2RF \frac{\sum_{\nu=\text{ungerade}} w(\nu)}{\sum_{\nu=\text{gerade}} w(\nu)} \quad (\text{A.23})$$

Für den speziellen Fall des § 5 ergibt sich hieraus unmittelbar Formel (7) des Textes.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

## Kernresonanz in schwachen Magnetfeldern. Kernverstärker\*

Von

S. WILKING

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. August 1959)

Es wird eine Methode zur Beobachtung kernmagnetischer Resonanzeffekte in schwachen Magnetfeldern beschrieben. Eine Flüssigkeit durchströmt nacheinander drei verschiedene Magnetfelder: ein „Polarisatorfeld“, ein schwaches Zwischenfeld und ein „Nachweisfeld“. Im Polarisatorfeld entsteht eine resultierende Kernmagnetisierung, die der lokalen Feldrichtung folgt und im Nachweisfeld mit einem Autodyndetektor gemessen wird. Ein im Zwischenfeld eingestrahltes Wechselfeld passender Frequenz ändert die Besetzungszahldifferenz bzw. dreht den Magnetisierungsvektor. Sind die Kernrelaxationszeiten groß gegen die Laufzeit eines Kernspins durch die Einstrahlungspule, so befolgt das Kernspinsystem der Flüssigkeit im wesentlichen die gleichen Gesetze wie die Kernmomente freier Moleküle im Resonanzfeld einer Molekularstrahl-Resonanzapparatur. Resonanzübergänge von Protonen in  $H_2O$  konnten mit konstanter Signalleistung bis zu Larmor-Frequenzen von etwa 40 Hz nachgewiesen werden ( $\hbar\omega \approx 10^{-13}$  eV). Durch geeignete Einstrahlung im Zwischenfeld kann dem Detektor kontinuierlich antiparallel magnetisierte, d.h. emissionsfähige Substanz zugeführt werden, was einen ständigen Energiefluß in den Nachweiskreis zur Folge hat (induzierte Emission, „Kernverstärker“).

### 1. Einleitung

Aus der klassischen Stern-Gerlach-Anordnung entwickelten RABI<sup>1</sup> u. Mitarb. 1938 das erste hochfrequenzspektroskopische Beobachtungsverfahren, die Molekularstrahl-Resonanzmethode. Sie gestattet die unmittelbare Messung der Kern-Larmor-Frequenzen freier Moleküle. Die erste Beobachtung kernmagnetischer Resonanzeffekte in flüssigen und festen Substanzen gelang 1946 den beiden Arbeitsgruppen PURCELL<sup>2</sup> und BLOCH<sup>3</sup> mit der sog. magnetischen Kernresonanzmethode<sup>4</sup>, der man

\* Vorgetragen auf der 23. Deutschen Physikertagung in Essen 1958. Phys. Verh. 1958, 112.

<sup>1</sup> RABI, I. I., J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN u. P. KUSCH: Phys. Rev. 53, 318 (1938).

<sup>2</sup> PURCELL, E. M., H. C. TORREY u. P. V. POUND: Phys. Rev. 69, 37 (1946).

<sup>3</sup> BLOCH, F., W. W. HANSEN u. M. PACKARD: Phys. Rev. 69, 127, 680 (1946).

<sup>4</sup> Zusammenfassende Darstellungen: ANDREW, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge 1955. — LÖSCHE, A.: Kerninduktion. Berlin 1957. — LAUKIEN, G.: Kernmagnetische Hochfrequenz-Spektroskopie. In Handbuch der Physik, Bd. XXXVIII/1. 1958.

neben den bisher genauesten kernmagnetischen Daten auch aufschlußreiche Informationen über Wechselwirkungsmechanismen in dichter Materie verdankt.

Beide Resonanzverfahren beruhen im Grunde auf dem gleichen Konzept. Die magnetischen Kerndipole werden gleichzeitig einem statischen Magnetfeld  $\vec{H}_0$  und einem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt. Das Wechselfeld induziert magnetische Dipolübergänge, wenn seine Quantenenergie mit der Energiedifferenz strahlungsgekoppelter Orientierungsniveaus der Kernmomente übereinstimmt. Bei der Molekularstrahl-Resonanzmethode werden die Orientierungsänderungen an ihrem Einfluß auf die Bahnkurve der Moleküle erkannt und nach beendetem Resonanzprozeß mit einem räumlich vom Anregungsort getrennten Detektor registriert. Dagegen weist man bei der magnetischen Kernresonanzmethode den mit Orientierungsänderungen unmittelbar verknüpften Energieaustausch zwischen dem gesamten Kernsystem der Substanz und dem äußeren Strahlungsfeld nach. Dabei ist die verfügbare Nachweisleistung proportional der Besetzungszahldifferenz  $\Delta N$  benachbarter Energiezustände und der Quantenenergie  $\hbar\omega$  der Nachweisphotonen

$$\varepsilon \sim \Delta N \hbar\omega. \quad (1)$$

Die Besetzungszahldifferenz entsteht durch einen thermischen Relaxationsprozeß und ist näherungsweise der Feldstärke proportional („Kernparamagnetismus“). Da die Frequenz der Nachweisphotonen bei erfüllter Resonanzbedingung mit der Kern-Larmor-Frequenz im Feld  $\vec{H}_0$  übereinstimmt, ist auch  $\hbar\omega$  der Feldstärke proportional. Dann folgt für die Nachweisleistung

$$\varepsilon \sim H_0^2. \quad (2)$$

Daher versagt die Kernresonanzmethode in schwachen Magnetfeldern. Durch spezielle Impulsverfahren mit veränderlichem Hilfsfeld<sup>5</sup> läßt sich die untere Beobachtungsgrenze zwar verschieben, aber nicht umgehen.

Die nachfolgend beschriebene Anordnung kann als Kombination der magnetischen Kernresonanzmethode mit spezifischen Merkmalen der Molekularstrahl-Resonanzmethode angesehen werden. Sie erlaubt die stationäre Beobachtung kernmagnetischer Resonanzeffekte an Flüssigkeiten in beliebig schwachen Magnetfeldern.

## 2. Prinzip der Versuchsanordnung

Drei räumlich getrennte Magnetfelder werden von der zu untersuchenden Flüssigkeit nacheinander durchströmt: ein „Polarisatorfeld“, ein „Zwischenfeld“ als Resonanzfeld und ein „Nachweisfeld“ (Fig. 1). Jedes Feld kann seiner Funktion entsprechend dimensioniert werden.

<sup>5</sup> PACKARD, M., u. R. VARIAN: Phys. Rev. **93**, 941 (1954).

Im (starken) Polarisatorfeld  $\vec{H}_A$  entsteht die Besetzungszahldifferenz, im (schwachen) Zwischenfeld  $\vec{H}_0$  wird sie durch Resonanzeinstrahlung geändert und im (starken) Nachweisfeld  $\vec{H}_B$  mit einem Kernresonanzdetektor nachgewiesen. Dann ist  $\Delta N \sim H_A$ ,  $\hbar\omega \sim H_B$  und statt (2) erhält man die Beziehung

$$\varepsilon \sim H_A H_B, \quad (3)$$

d.h. die verfügbare Nachweisleistung hängt nur von den Feldstärken  $H_A$  und  $H_B$  ab, jedoch nicht von der Resonanzfeldstärke  $H_0$ .

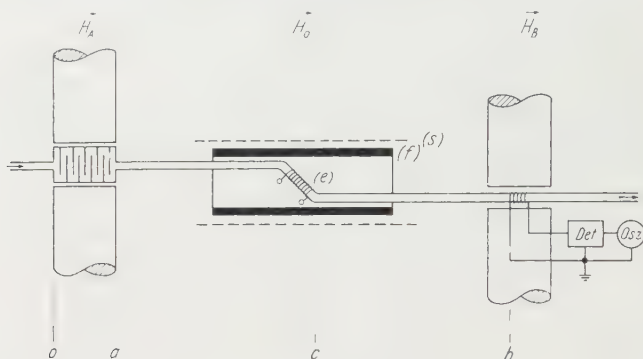


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung

Die Felder  $\vec{H}_A$  und  $\vec{H}_B$  werden durch Eisenjochmagnete erzeugt, das Zwischenfeld durch die in Fig. 1 angedeutete Zylinderspule ( $f$ ). Die Einstrahlungsspule ( $e$ ) ist unmittelbar auf das durchströmte Glasrohr gewickelt. Die magnetische Abschirmung ( $s$ ) vermindert das Streufeld am Ort der Einstrahlungsspule.

Diese experimentelle Methode setzt voraus, daß die Durchströmungszeit der Strecke zwischen Polarisator- und Nachweisfeld, verglichen mit der thermischen Kernrelaxationszeit der Flüssigkeit, hinreichend klein gemacht werden kann. Das ist in niederviskosen Flüssigkeiten im allgemeinen erreichbar. Andererseits dürfen im Koordinatensystem des bewegten Kerndipols auf seinem Weg durch die Streufelder keine nicht-adiabatischen Feldänderungen auftreten. Das ist die Bedingung dafür, daß der resultierende Magnetisierungsvektor des Kernsystems auch in beliebig gerichteten Streufeldern stets der lokalen Feldrichtung folgt. Sie kann innerhalb der Größenordnung technisch erreichbarer Strömungsgeschwindigkeiten leicht eingehalten werden.

Zum Nachweis eignet sich im Prinzip jeder aus der Kernresonanztechnik bekannte Detektor. Verwendet wurde ein Autodynkreis in Transitrorschaltung<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> KNOEBEL, H. W., u. E. L. HAHN: Rev. Sci. Instrum. **22**, 904 (1951).

Die Funktion der Versuchsanordnung wurde zunächst an Protonen in destilliertem Wasser geprüft. Dafür sollen einige theoretische Grundlagen kurz zusammengestellt werden.

### 3. Der thermische Relaxationsprozeß

Ein System identischer, schwach gekoppelter Kerne der Drehimpulsquantenzahl  $I = 1/2$  (magnetische Quantenzahl  $m = \pm 1/2$ ) sei einem Magnetfeld vom Betrag  $H$  ausgesetzt, befinde sich jedoch zum Zeitpunkt der Beobachtung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Gefragt sei nach dem Verlauf des Ausgleichsvorgangs, der nach hinreichend langer Zeit zur thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung der beiden Besetzungszahlen  $N_{+1/2}$  und  $N_{-1/2}$  führen muß. Bezeichnet man mit  $W_+$  bzw.  $W_-$  die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für Übergänge  $\Delta m = +1$  bzw.  $\Delta m = -1$  infolge der Wechselwirkung zwischen dem Kernsystem und seiner Umgebung („Gitter“, thermische Freiheitsgrade der Substanz), so kann für die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen zunächst angesetzt werden

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_{+1/2}}{dt} &= N_{-1/2}W_+ - N_{+1/2}W_- \\ \frac{dN_{-1/2}}{dt} &= N_{+1/2}W_- - N_{-1/2}W_+ \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Für ihre Differenz  $\Delta N = N_{+1/2} - N_{-1/2}$  folgt daraus durch Subtraktion

$$\frac{d\Delta N}{dt} = N(W_+ - W_-) - \Delta N(W_+ + W_-) \quad (5)$$

wenn  $N = N_{+1/2} + N_{-1/2}$  die gesamte Kernzahldichte bedeutet. Im Grenzfall des thermodynamischen Gleichgewichts ist  $d\Delta N = 0$  und das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz fordert für einen Zustand der Energie  $E_m = -\frac{m\mu H}{I}$  bei einer Temperatur  $T$  die Besetzungszahl

$$N_m(\infty) = N e^{\frac{m\mu H}{IkT}} \left[ \sum_{-I}^{+I} e^{\frac{m\mu H}{IkT}} \right]^{-1} \approx \frac{N}{2I+1} \left( 1 + \frac{m\mu H}{IkT} \right). \quad (6)$$

( $N = \sum N_m$ ,  $\mu$  Maximalkomponente des magnetischen Kernmomentes,  $k$  Boltzmann-Konstante). Mit  $I = 1/2$  erhält man daraus den Grenzwert der Besetzungszahldifferenz

$$\Delta N(\infty) = N_{+1/2}(\infty) - N_{-1/2}(\infty) \approx N \frac{\mu H}{kT}. \quad (7)$$

Die Näherungen stützen sich auf die Ungleichung

$$\mu H \ll kT, \quad (8)$$

die bei normalen Temperaturen in experimentell realisierbaren Magnetfeldern sehr gut erfüllt ist (z.B. Protonen,  $H = 10000$  G, Raumtemperatur:  $\mu H \approx 3 \cdot 10^{-6} kT$ ). Sie besagt, daß die Orientierungsenergie des Kernsystems im Magnetfeld klein gegen die thermische Energie des Gitters ist. Da außerdem schwache Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Kerndipolen vorausgesetzt wird, dürfen die Übergangswahrscheinlichkeiten als unabhängig vom Momentanwert der Besetzungszahlen, d.h. als Konstanten des Ausgleichsvorgangs angesehen werden. Dann läßt sich aus den Gln. (5) und (7) mit  $d\Delta N = 0$  eine Beziehung zwischen  $W_+$  und  $W_-$  gewinnen

$$W_+ - W_- = \frac{\Delta N(\infty)}{N} (W_+ + W_-) = \frac{\mu H}{kT} (W_+ + W_-). \quad (9)$$

Aus (5) und (9) erhält man schließlich die Differentialgleichung des thermischen Relaxationsprozesses in der bekannten Form

$$\frac{d\Delta N}{dt} = (W_+ + W_-) (\Delta N(\infty) - \Delta N) = \frac{1}{T_1} \left( N \frac{\mu H}{kT} - \Delta N \right). \quad (10)$$

Die Besetzungszahldifferenz nähert sich ihrem thermodynamischen Gleichgewichtswert nach einer Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante

$$T_1 = \frac{1}{W_+ + W_-} \quad (11)$$

üblicherweise als „thermische“ oder „longitudinale“ Relaxationszeit bezeichnet wird.  $T_1$  ist von der Magnetfeldstärke praktisch unabhängig, solange die Larmor-Frequenz der Kerndipole klein gegen die Korrelationsfrequenz der Wärmebewegung ist. Gemessene Werte<sup>7-10</sup> für Protonen in  $H_2O$  bei  $20^\circ C$  liegen zwischen 2,3 und 3,6 sec.

#### 4. Verlauf der Besetzungszahldifferenz

Die zusammengestellten Gleichungen liefern quantitative Aussagen über den Verlauf der Besetzungszahldifferenz eines Flüssigkeitsteilchens auf seinem Weg durch die verschiedenen Magnetfelder (ohne Einstrahlung im Zwischenfeld). Zunächst existiert im erdmagnetischen Feld  $\vec{H}_E$  eine Gleichgewichtsmagnetisierung mit der Besetzungszahldifferenz  $\Delta N_E$ . Im Polarisatorfeld  $\vec{H}_A$  beginnt ein Relaxationsprozeß der beschriebenen Form und man erhält aus (10) mit dem Anfangswert  $\Delta N_E = \frac{\mu H_E}{kT}$  und dem Gleichgewichtswert  $\Delta N(\infty) = N \frac{\mu H_A}{kT}$  die Besetzungszahldifferenz des Kernsystems nach einer Verweilzeit  $\tau_{oa}$

<sup>7</sup> BLOEMBERGEN, N., E.M. PURCELL u. R.V. POUND: Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

<sup>8</sup> CHIAROTTI, G., G. CHRISTIANI u. L. GIULOTTO: Nuovo Cim. **1**, 863 (1955).

<sup>9</sup> BROWN, R.I.S.: Bull. Amer. Phys. Soc. II/3/3, 166 (1958).

<sup>10</sup> HENNEL, J.W., u. A.Z. HRYNKIEWICZ: 7. Coll. A.M.P.E.R.E., Paris 1958.

zwischen den Querschnitten  $o$  und  $a$  (vgl. Fig. 1)

$$\Delta N(a) = \frac{N\mu}{kT} \left[ (H_E - H_A) e^{-\frac{\tau_{oa}}{T_1}} + H_A \right]. \quad (12)$$

Mit dieser Besetzungszahldifferenz verläßt die Flüssigkeit das Polarisatorfeld und gelangt durch dessen Streufelder an den Ort  $c$  der Einstrahlungspule im Zwischenfeld  $\vec{H}_0$  und weiter zum Nachweisfeld  $\vec{H}_B$ . Dabei unterliegt das Protonensystem einem entgegengesetzten Relaxationsprozeß, der ebenfalls durch (10) beschrieben wird. Jedoch ist der angestrebte Gleichgewichtswert nun ortsabhängig (bzw. für das bewegte Kernspinsystem zeitabhängig) und die Integration liefert für die Besetzungszahldifferenz in einem Punkt  $x$  der Strömungsbahn

$$\Delta N(x) = \frac{N\mu}{kT} H^*(x)$$

mit

$$H^*(x) = \left[ (H_E - H_A) e^{-\frac{\tau_{oa}}{T_1}} + H_A + \bar{H}(a, x) \right] e^{-\frac{\tau_{ax}}{T_1}} \quad (13)$$

und

$$\bar{H}(a, x) = \frac{1}{\bar{v} T_1} \int_a^x H(x') e^{-\frac{x'-a}{\bar{v} T_1}} dx'$$

( $\tau_{ax} = (x-a)/\bar{v}$ ,  $\bar{v}$  Strömungsgeschwindigkeit auf der Strecke  $x-a$ .  $H(x)$  Betrag des lokalen Feldvektors längs der Strömungsbahn). Die Größe  $H^*(x)$  besitzt die Bedeutung einer äquivalenten Gleichgewichtsfeldstärke im Punkt  $x$ .

Als Beispiel sei die Besetzungszahldifferenz  $\Delta N(c)$  am Ort der Einstrahlungspule im Zwischenfeld  $\vec{H}_0$  abgeschätzt. Im Polarisatorfeld steht der Flüssigkeit ein Feldraum von etwa  $100 \text{ cm}^3$  zur Verfügung. Durch Umwegstege (s. Fig. 1) wird für angenähert gleiche Aufenthaltsdauer aller Flüssigkeitsteilchen gesorgt. Der Rohrquerschnitt zwischen  $a$  und  $c$  beträgt  $q_{ac} = 0,14 \text{ cm}^2$ , die Entfernung  $c-a = 56 \text{ cm}$ . Bei einer Pumpleistung (Durchfluß) von  $Q = 25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ist dann  $\tau_{oa} \approx 4 \text{ s}$  und  $\tau_{ac} \approx 0,3 \text{ s}$ . Mit  $H_A \approx 15000 \text{ G}$  und  $T_1 \approx 3 \text{ s}$  folgt aus (13)

$$H^*(c) \approx 10000 \text{ G},$$

wenn  $H_E$  und  $\bar{H}(a, c)$  gegen  $H_A$  vernachlässigt werden. Am Ort der Einstrahlungspule steht also ständig eine Kernmagnetisierung zur Verfügung, die der Gleichgewichtsmagnetisierung in einem Feld von etwa  $10000 \text{ G}$  entspricht. Sie kann durch höhere Polarisatorenergie grundsätzlich noch vergrößert werden. Der relativ geringe Beitrag des Zwischenfeldes  $\vec{H}_0$  ist in dem vernachlässigten Integralausdruck  $\bar{H}(a, c)$  ent-

halten. (Für  $H_0 = 100$  G ist  $\frac{\bar{H}(a, c)}{H^*(c)} < 2 \cdot 10^{-3}$ .) Die kleinste experimentell realisierbare Zwischenfeldstärke war etwa  $10^{-2}$  G. In diesem Fall ist die verfügbare Magnetisierung um den Faktor  $\frac{H^*(c)}{H_0} = 10^6$  größer als die Gleichgewichtsmagnetisierung, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht im Feld  $\vec{H}_0$  einstellen würde.

Zum Detektor gelangt die Besetzungszahldifferenz

$$\left. \begin{aligned} \Delta N(b) &= \frac{N\mu}{kT} [H^*(c) + \bar{H}(c, b)] e^{-\frac{\tau_{cb}}{T_1}} \\ \text{mit} \quad \bar{H}(c, b) &= \frac{1}{\bar{v} T_1} \int_c^b H(x') e^{-\frac{x'-c}{\bar{v} T_1}} dx' \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

( $b$  liegt am Anfang der Nachweispule, vgl. Fig. 1). Aus der gemessenen Feldverteilung  $H(x)$  und den angegebenen Zahlenwerten erhält man durch graphische Integration

$$\frac{H(c, b)}{H^*(c)} < 5 \cdot 10^{-3} \quad \text{für} \quad H_0 < 100 \text{ G},$$

d.h.  $\bar{H}(c, b)$  kann im allgemeinen gegen  $H^*(c)$  vernachlässigt werden. Dann folgt aus (14)

$$\Delta N(b) = \Delta N(c) e^{-\frac{\tau_{cb}}{T_1}}. \quad (15)$$

Für den Proportionalitätsfaktor ergibt sich mit  $b - c = 52$  cm und den oben genannten Werten  $e^{-\frac{\tau_{cb}}{T_1}} \approx 0,9$ .

## 5. Nachweis

**5.1. Methode.** Im Nachweisfeld durchströmt die Flüssigkeit den Spulenraum eines Parallelschwingkreises, dessen Eigenfrequenz  $\nu_B$  etwa gleich der Larmor-Frequenz der Protonen im Feld  $\vec{H}_B$  ist. Das elektromagnetische Wechselfeld tauscht mit dem Kernsystem Energiequanten  $\hbar\omega$  aus und induziert damit Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  zwischen den beiden Energiezuständen der Kerndipole. Jedes absorbierte bzw. emittierte Photon ändert die Besetzungszahldifferenz um  $-2$  bzw.  $+2$ . Thermische Relaxationsprozesse sind während der Aufenthaltsdauer  $\tau_B \ll T_1$  eines Flüssigkeitsteilchens im Spulenraum vernachlässigbar. Zwischen der zeitlichen Änderung der Besetzungszahldifferenz und der pro Zeiteinheit aus dem Wechselfeld absorbierten Energie  $\varepsilon$  besteht demnach die Beziehung

$$\varepsilon = - \frac{1}{2} \hbar\omega_B \int_{(V_F)} \frac{d}{dt} \Delta N(\vec{r}, t) dV \quad (16)$$

wenn  $\Delta N(\vec{r}, t)$  den Momentanwert der Besetzungszahldifferenz im Punkt  $\vec{r}$  und  $V_F$  das gesamte Flüssigkeitsvolumen im Spulenraum bedeutet.

Es sei  $P_{+1/2 \rightarrow -1/2}(\vec{r}, t)$  die Wahrscheinlichkeit, einen isolierten Kernspin, der im Zustand  $m = +1/2$  in die Nachweisspule einläuft, am Ort  $\vec{r}$  im Zustand  $m' = -1/2$  zu finden. Da nur induzierte Übergänge betrachtet werden und die Bahnkurve eines Kernmomentes nicht merklich von dessen Orientierung abhängt, ist

$$P_{+1/2 \rightarrow -1/2}(\vec{r}, t) = P_{-1/2 \rightarrow +1/2}(\vec{r}, t) = P(\vec{r}, t). \quad (17)$$

Diese Einzelwahrscheinlichkeit möge von  $n$  Parametern  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_i \dots \alpha_n$  abhängen.  $G(\alpha_1 \dots \alpha_n)$  sei eine normierte Verteilungsfunktion. Durch Integration erhält man die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit

$$\bar{P}(\vec{r}, t) = \int_{(\alpha_1)} \dots \int_{(\alpha_n)} G(\alpha_1 \dots \alpha_n) P(\vec{r}, t, \alpha_1 \dots \alpha_n) \prod_i d\alpha_i, \quad (18)$$

die mit der Besetzungszahldifferenz im Punkt  $\vec{r}$  durch die Beziehung

$$\Delta N(\vec{r}, t) = \Delta N(b) (1 - 2\bar{P}(\vec{r}, t)) \quad (19)$$

verknüpft ist. ( $\Delta N(b)$  Besetzungszahldifferenz am Spulenanfang.) Für den Energiefluß folgt aus (16) und (19)

$$\varepsilon = \hbar \omega_B V_F \Delta N(b) W(t) \quad (20)$$

mit

$$W(t) = \frac{1}{V_F} \int_{(V_F)} \frac{d}{dt} \bar{P}(\vec{r}, t) dV.$$

Als Parameter  $\alpha_i$  kommen in Betracht: die Aufenthaltsdauer eines Kernspins zwischen Spulenanfang und Punkt  $\vec{r}$ , seine Drehimpulsquantenzahl, sein magnetisches Moment, die Wechselfeldstärke längs seiner Bahnkurve und die Differenz  $\Delta \nu = \nu_L - \nu_B$  zwischen seiner Larmor-Frequenz  $\nu_L$  und der Schwingkreisfrequenz  $\nu_B$ . Dieser Resonanzabstand hängt seinerseits von der Magnetfeldverteilung längs der Bahnkurve ab und enthält außerdem einen periodisch zeitabhängigen Anteil, da die Magnetfeldstärke aus Nachweisgründen moduliert wird. Bei stationärer Strömung rührt die Zeitabhängigkeit nur von der Modulation her, d.h.  $W(t)$  ist eine rein periodische Funktion. Bei turbulenter Strömung tritt zusätzlich ein im wesentlichen statistischer Anteil auf, der sich den übrigen Rauschquellen überlagert. Die Trennung geschieht experimentell durch Beobachtung stehender Oszillographenbilder, wobei die periodischen Zeitfunktionen in zeitunabhängige Ortsfunktionen transformiert werden.

Die bisher nicht genannten Spin-Spin-Wechselwirkungen hängen von der Substanz ab, in der die untersuchten Kerndipole enthalten sind (Kernabstände, Korrelationszeiten). Als internukleare Wechselwirkungen besitzen sie keinen unmittelbaren Einfluß auf die Gesamtenergie eines Kernspinsystems, tragen aber zur spektralen Verteilung der Larmor-Frequenz bei. Dieser Beitrag läßt sich durch die Funktion

$G(\alpha_1 \dots \alpha_n)$  prinzipiell erfassen. Da jedoch in niederviskosen, reinen Flüssigkeiten die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2 \approx T_1$  ist (über Abweichungen bei Anwesenheit paramagnetischer Ionen s.<sup>11-13</sup>), sind außer den thermischen Relaxationsprozessen im allgemeinen auch die Spin-Spin-Wechselwirkungen während der Durchströmungszeit vernachlässigbar.

Alle genannten Parameter bzw. ihre Verteilungsfunktionen sind durch die Wahl der Flüssigkeit und durch die experimentellen Daten festgelegt. Für eine vorgegebene Kernart in vorgegebener Substanz ist  $W(t)$  also eine Apparatefunktion, die nicht von den Besetzungszahlen abhängt. Der resultierende Energiefluß (20) ist demnach der nachzuweisenden Größe  $\Delta N(b)$  proportional.

**5.2. Detektor.** Der verwendete Transitrondetektor<sup>6</sup> besteht aus dem genannten Schwingkreis und einem parallel geschalteten Zweipol mit fallender Charakteristik (negativer Wirkleitwert) als Energiequelle. Die gemeinsame Spannungsamplitude  $\hat{U}$  stellt sich so ein, daß die im Zeitmittel vom Zweipol gelieferte Energie gleich der im Schwingkreis verbrauchten ist, hängt also von dessen Energiebilanz ab. Ihr stationärer Wert läßt sich nach VAN DER POL<sup>14</sup> berechnen. Bei hinreichend hoher Kreisgüte ( $Q \gg 1$ ) verursacht eine kleine Wirkleistungsänderung  $\varepsilon$  die Amplitudenänderung

$$\Delta \hat{U} = -K_1 \frac{\varepsilon}{\hat{U} V_{sp} \hat{H}_B^2 \omega_B} \quad (21)$$

( $\hat{H}_B$  Wechselfeldamplitude,  $V_{sp}$  Spulenvolumen). Die Konstante  $K_1$  enthält elektrische Daten des Schwingkreises und des Zweipols. Aus (20) und (21) erhält man

$$\Delta \hat{U} = - \frac{K_1}{\hat{U}} \frac{V_F}{V_{sp}} W'(t) \Delta N(b) \quad (22)$$

mit  $W'(t) = \frac{\hbar W(t)}{\hat{H}_B^2}$ .  $W(t)$  ist in erster Näherung  $\hat{H}_B^2$  proportional,  $W'(t)$  daher unabhängig von  $\hat{H}_B$  bzw.  $\hat{U}$ . Bei linearer Gleichrichtung würde die Detektorausgangsspannung der Amplitude  $\hat{U}$  umgekehrt proportional sein. Diese meßtechnisch unbequeme Spannungsabhängigkeit läßt sich vermeiden, wenn die Schwingkreisspannung im quadratischen Kennlinienbereich einer Demodulatorstufe gleichgerichtet wird. Am Detektorausgang entsteht dann die Spannung

$$U(t) = -K_2 \hat{U} \Delta \hat{U} = K_3 \frac{V_F}{V_{sp}} W'(t) \Delta N(b). \quad (23)$$

Diese Spannung liegt am Vertikalverstärker eines Oszillographen, dessen Zeitablenkung mit der Modulationsfrequenz gesteuert wird. Durch

<sup>11</sup> ZIMMERMANN, J.R.: J. Chem. Phys. **21**, 1605 (1953); **22**, 950 (1954).

<sup>12</sup> RIVKIND, A.I.: DAN, USSR. **102**, 1107 (1955).

<sup>13</sup> LAUKIEN, G., u. J. SCHLÜTER: Z. Physik **146**, 113 (1956).

<sup>14</sup> VAN DER POL: Jb. drahtl. Telegr. **28**, 178 (1926); **29**, 114 (1927). — Proc. Inst. Radio Engrs. **22**, 1051 (1934).

Substitution der periodischen Zeitfunktionen gewinnt man die Gleichung des stehenden Oszillographenbildes

$$U(\xi) = K W'(t(\xi)) \Delta N(b) \quad (24)$$

( $\xi$  Abszisse auf dem Oszillographenschirm). Die Konstante  $K$  enthält nur Kenndaten der Detektorelemente, den Füllfaktor  $V_F/V_{sp}$  und den Verstärkungsfaktor des Vertikalverstärkers. Die Funktion  $W'(t(\xi))$  beschreibt die Form der beobachtbaren Resonanzkurve. Ihre Berechnung gelingt nur in Sonderfällen und ist in diesem Zusammenhang nicht

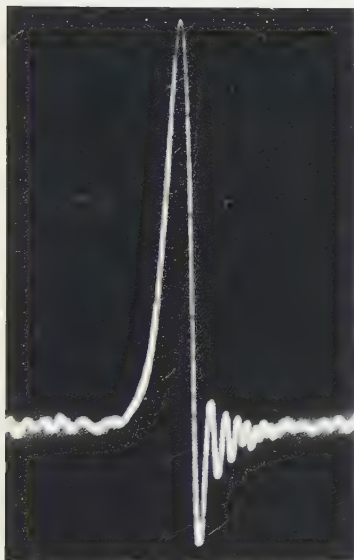


Fig. 2. Protonensignal in  $H_2O$ , strömend  
( $Q = 27 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



Fig. 3. Protonensignal in  $H_2O$ , ruhend ( $Q=0$ )

erforderlich. Zur Messung der Größe  $\Delta N(b)$  genügt ein Ordinatenwert, etwa der Extremwert  $U_{\text{extr}} = K W'_{\text{extr}} \Delta N(b)$ . (25)

$W'_{\text{extr}}$  ist eine Apparatekonstante.  $U_{\text{extr}}$  ist die zur Messung verwendete Signalspannung.

Fig. 2 zeigt eine Oszillographenaufnahme des Protonensignals in destilliertem Wasser. Es war  $\nu_B = 20,8 \text{ MHz}$ ,  $\hat{U} = 1,4 \text{ V}$ ,  $\hat{H}_B = 0,2 \text{ G}$ , Modulationshub  $2\hat{H}_m = 20 \text{ G}$ , Modulationsfrequenz  $\nu_m = 50 \text{ Hz}$ . Die relativ große Spannungsamplitude sichert eine hinreichend kleine Einschwingzeit des Transitrans (vernachlässigbare Rückwirkung auf die Kurvenform).

Die Halbwertsbreite des Signals beträgt etwa  $0,5 \text{ G}$ . Die mittlere Aufenthaltsdauer eines Protons im Spulenraum war  $\tau_B = 7 \text{ ms}$ , die Dauer eines Resonanzdurchgangs  $t_r = 2 \text{ ms}$  und die Zeit zwischen zwei

aufeinanderfolgenden Durchgängen (halbe Modulationsperiode)  $\frac{1}{2} T_m = 10$  ms. Es ist demnach  $t_r < \tau_B < \frac{1}{2} T_m$ . Daraus folgt, daß ein Proton — abgesehen von der unmittelbar an die Rohrwand angrenzenden Schicht — höchstens einen Resonanzdurchgang erlebt. Sättigungsprobleme im üblichen Sinn treten dabei nicht auf. Dagegen ist das Protonensystem in ruhender Flüssigkeit infolge der großen thermischen Relaxationszeit weitgehend gesättigt: Fig. 3 zeigt eine Aufnahme bei angehaltener Strömung unter sonst unveränderten Bedingungen.

Die Schwebungen (wiggles) des Signals sind im wesentlichen auf den nichtadiabatischen Modulationsverlauf zurückzuführen. Die Resonanzkurve ist von links nach rechts geschrieben und der Rücklauf dunkelgesteuert.

Aus der Proportionalität

$$U \sim \varepsilon \sim \Delta N(b) \quad (26)$$

folgt, daß der Energiefluß und damit die Detektorspannung ihre Richtung umkehren, wenn  $\Delta N(b)$  das Vorzeichen wechselt. Je nach dem, ob in der einströmenden Flüssigkeit die tieferen oder die höheren Energieniveaus stärker besetzt sind, wird dem Schwingkreis Energie entzogen (Absorption) oder zugeführt (induzierte Emission). Strömt Flüssigkeit mit ausgeglichenen Besetzungszahlen ein ( $\Delta N(b) = 0$ ), so wird  $U(t) \equiv \varepsilon(t) \equiv 0$ . Das ist eine unmittelbare Folge der Beziehung (17) und der Vernachlässigung thermischer Relaxationsprozesse im Nachweisfeld ( $\tau_B \ll T_1$ ). Die experimentelle Bestätigung ist einfach: bei abgeschaltetem Polarisatorfeld verschwindet das Signal vollständig.

## 6. Einstrahlung im Zwischenfeld

**6.1. Experimentelle Anordnung.** Das Zwischenfeld wird durch eine Zylinderspule von 65 cm Länge und 6,5 cm Durchmesser mit 40 Windungen pro Zentimeter erzeugt. Ihrem Feldvektor  $\vec{H}_{00}$  überlagert sich das Streufeld  $\vec{H}_s$  der beiden Elektromagnete  $A$  und  $B$  und das Erdfeld  $\vec{H}_E$

$$\vec{H}_0 = \vec{H}_{00} + \vec{H}_s + \vec{H}_E = \vec{H}_{00} + \vec{H}_R. \quad (27)$$

Der resultierende Vektor  $\vec{H}_0$  zeigt um so genauer die Achsenrichtung der Feldspule, je kleiner die gesamte Restfeldstärke  $H_R$  gegen  $H_{00}$  ist. Die beiden Felder  $\vec{H}_A$  und  $\vec{H}_B$  sind antiparallel gerichtet und so justiert, daß am Ort der Einstrahlungspule ein Minimum der Restfeldstärke liegt. Sie beträgt dort ohne magnetische Abschirmung etwa 0,4 G, mit Abschirmung 0,01 G.  $H_{00}$  kann zwischen 0 und 100 G variiert werden.

Die beiden Elektromagnete  $A$  und  $B$  sind in Serie geschaltet. Damit ist das Streufeld über  $H_B$  an die Transitronfrequenz angeschlossen und kann mit Hilfe des Detektorsignals konstant gehalten werden. (Da der Abszisse des Oszillographenschirms durch die Modulation eine Magnet-

feldskala zugeordnet ist, liegt bei fester Transistronfrequenz das Streufeld im ganzen Raum fest, wenn das Detektorsignal an einer bestimmten Stelle — z.B. in der Mitte — des Bildschirms steht).

Die Einstrahlungspule ist 4 cm lang und besitzt 1216 Windungen, in 5 Lagen auf ein Glasrohr von 0,64 cm Außendurchmesser gewickelt. Sie wird aus einem RC-Generator (Frequenzbereich 30 Hz — 300 kHz, Quellwiderstand 100  $\Omega$ ) gespeist, der mit Hilfe eines Normalfrequenzgenerators geeicht wurde.

Der Widerstand  $R'_v = 3$  k $\Omega$  begrenzt die Generatorbelastung (Fig. 4). Als Maß für die Wechselfeldstärke kann wahlweise die Spannung  $U_{R_v}$  am Vorwiderstand  $R_v$  oder die Spannung  $U_L$  zwischen den Spulenenden

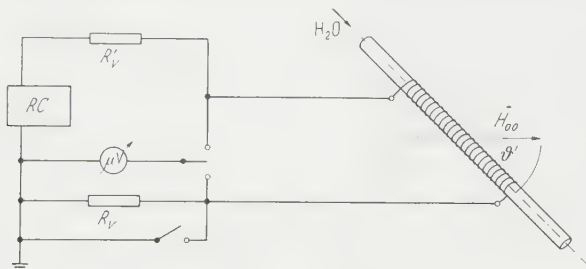


Fig. 4. Schaltung der Einstrahlungspule

herangezogen werden. Die erstgenannte Meßmethode erweist sich naturgemäß bei niederen Frequenzen als vorteilhafter. Korrekturen bezüglich der Wicklungskapazitäten (Resonanzüberhöhung des Spulenstroms) bleiben unter 1% für  $\nu < 30$  kHz. Zur Spannungsmessung wird ein Röhrenvoltmeter (Meßbereich  $3 \cdot 10^{-5}$  V — 10 V, Frequenzbereich 20 Hz — 1 MHz, Eingangswiderstand  $> 500$  k $\Omega$ , Eingangskapazität  $< 40$  pF) verwendet. Die Achse der Einstrahlungspule schließt mit der Feldspulenachse einen Winkel  $\vartheta' = \pi/4$  ein. (Diese Neigung ist für Mehrquantenübergänge<sup>15</sup> von Bedeutung. Bei Larmor-Resonanzübergängen muß sie lediglich zur Ermittlung der Wechselfeldkomponente senkrecht  $\vec{H}_0$  in Rechnung gesetzt werden.)

**6.2. Übergangswahrscheinlichkeit und Drehwinkel des Magnetisierungsvektors.** Die Wahrscheinlichkeit, einen isolierten Spin der Drehimpulsquantenzahl  $I = 1/2$ , der zur Zeit  $t_0$  im Zustand  $m = +1/2$  (bezogen auf  $\vec{H}_0$ ) einem Strahlungsfeld konstanter Amplitude ausgesetzt wird, zur Zeit  $t$  im Zustand  $m' = -1/2$  zu finden, ergibt sich aus der Lösung der zugehörigen Schrödinger-Gleichung zu (vgl. z.B.<sup>16</sup>)

$$P_{+1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{(\gamma H_1)^2}{(\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \sin^2 \frac{1}{2} \tau \sqrt{(\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \quad (28)$$

<sup>15</sup> WILKING, S.: Z. Physik **157**, 401 (1959).

<sup>16</sup> RAMSEY, N. F.: Molecular Beams. Oxford 1956.

wenn das Strahlungsfeld in einer Ebene senkrecht  $\vec{H}_0$  zirkular polarisiert ist. ( $\tau = t - t_0$ ,  $H_1$  Betrag des rotierenden Feldvektors,  $\gamma$  gyromagnetisches Verhältnis,  $\Delta\omega = \omega - \gamma H_0$  Resonanzabstand,  $\omega$  Generatorfrequenz.) Dieser Ausdruck gilt nach BLOCH und SIEGERT<sup>17</sup> mit

$$\Delta\omega = \omega - \gamma H_0 - \delta\omega \quad \text{und} \quad \delta\omega = \frac{\gamma H_1^2}{4H_0} \quad (29)$$

in erster Näherung auch für ein linear polarisiertes Feld der Amplitude  $2H_1$  senkrecht  $\vec{H}_0$ , solange  $H_1 \ll H_0$  ist.  $\delta\omega$  ist die sog. Bloch-Siegert-Resonanzverschiebung.

Unter gewissen Homogenitätsvoraussetzungen beschreibt (28) z.B. das Verhalten wechselwirkungsfreier Dipolmomente im Molekularstrahl, wenn  $\tau$  ihre Laufzeit durch die Einstrahlspule bedeutet. Offenbar sollten auch die Kerndipole einer strömenden Flüssigkeit dieser Gleichung gehorchen, wenn sowohl Spin-Gitter- als auch Spin-Spin-Wechselwirkungen während der Durchströmungszeit vernachlässigbar sind, wenn also die Ungleichung

$$\tau \ll T_1, T_2 \quad (30)$$

erfüllt ist. Für  $Q > 20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ist  $\tau < 3 \cdot 10^{-2} \text{ s} \ll T_1^{\text{H}_2\text{O}}, T_2^{\text{H}_2\text{O}}$ . Das Protonensystem kann demnach im Feldraum der Einstrahlspule als Strom wechselwirkungsfreier Kerndipole angesehen werden. Sind außerdem  $H_0$ ,  $H_1$  und die Strömungsgeschwindigkeit hinreichend homogen, so erhält man unmittelbar aus (28) mit

$$P_{+1/2 \rightarrow -1/2} = P_{-1/2 \rightarrow +1/2} = P(\tau) \quad (31)$$

die Besetzungszahldifferenz  $\Delta N(\tau)$  und wegen  $\Delta N \sim M_z$  zugleich die longitudinale Komponente  $M_z(\tau)$  des Magnetisierungsvektors  $\vec{M}$  nach einer Laufzeit  $\tau$  durch die Einstrahlspule zu

$$\frac{\Delta N(\tau)}{\Delta N(0)} = \frac{M_z(\tau)}{M} = 1 - 2P(\tau) = \frac{(\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1)^2 \cos \tau \sqrt{(\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1)^2}}{(\Delta\omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \quad (32)$$

wenn  $\Delta N(0)$  bzw.  $M_z(0) = M$  die Anfangswerte bedeuten. Für ein reines Drehfeld läßt sich diese Funktion auch auf klassischem Weg, etwa mit Hilfe eines rotierenden Koordinatensystems, vollkommen streng ableiten (vgl. z.B. <sup>18,19</sup>). Sie besitzt in bezug auf die Variable  $\Delta\omega$  ein Resonanzextremum bei  $\Delta\omega = 0$ . Außerdem tritt eine Folge symmetrisch gelegener, schwächerer Nebenextrema auf, die hier nicht näher untersucht werden sollen. Hat man, etwa durch Variation der Generatorfrequenz  $\omega$ , das Resonanzextremum aufgesucht, so wird

$$\frac{\Delta N(\tau)}{\Delta N(0)} = \frac{M_z(\tau)}{M} = \cos \gamma H_1 \tau. \quad (33)$$

Für den von  $\vec{H}_0$  und  $\vec{M}$  eingeschlossenen Winkel  $\alpha$  folgt daraus

$$\alpha = \gamma H_1 \tau. \quad (34)$$

<sup>17</sup> BLOCH, F., u. A. SIEGERT: Phys. Rev. **57**, 522 (1940).

<sup>18</sup> RABI, I. I., N. F. RAMSEY u. J. SCHWINGER: Rev. Mod. Phys. **26**, 167 (1954).

<sup>19</sup> LAUKIEN, G.: Z. Naturforsch. **11a**, 222 (1956).

Wählt man z.B.  $\gamma H_1 \tau = \pi/2$ , so dreht sich der Magnetisierungsvektor in die Ebene senkrecht  $\vec{H}_0$ , seine  $z$ -Komponente verschwindet, die Besetzungszahlen sind ausgeglichen und das Detektorsignal muß ebenfalls verschwinden. Für  $\gamma H_1 \tau = \pi$  dreht sich der Vektor antiparallel  $\vec{H}_0$ , die Besetzungszahlen sind vertauscht und man erwartet ein negatives Signal. Für  $\gamma H_1 \tau = 2\pi$  hat der Vektor wieder seine Ausgangslage erreicht.

Fig. 5 zeigt eine Folge von Einzelaufnahmen des stationären Detektorsignals. Es war  $\tau = \text{const}$  und  $\Delta\omega = 0$  bei  $\nu = 500$  Hz.  $H_1$  wurde nach jeder Aufnahme um den Betrag  $\Delta H_1 = \frac{1}{3} H_1 (\pi/2)$  erhöht, die Magnetisierung also jeweils um  $30^\circ$  weitergedreht. ( $H_1 (\pi/2)$  wurde aus der ersten Nullstelle ermittelt.) Die Strömung war turbulent bei einer Reynold-Zahl von  $R_e \approx 4000 \approx 3,5 R_{e \text{ krit.}}$ . Die Signalspitzen liegen auf einer cos-Linie, deren Amplitude jedoch infolge der Inhomogenität von Strömungsgeschwindigkeit und Wechselfeld mit wachsendem Drehwinkel abnimmt. Bis etwa zur 12. Nullstelle liegen die Signalspitzen beobachtbar über dem Rauschpegel. Für größere Drehwinkel ist der Mittelwert  $\overline{\cos \gamma H_1 \tau} = 0$  praktisch erreicht.

**6.3. Einfluß des Resonanzfeldes auf die Übergangswahrscheinlichkeit.** In Resonanz sollte nach (28) die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. nach (34) der Drehwinkel nicht von  $H_0$  abhängen. In Fig. 6 ist die zur Drehung des Magnetisierungsvektors um  $\alpha = \pi$  erforderliche Einstrahlung (Spannung  $U_{Rv, \text{eff}}$  am Vorwiderstand  $R_v$ ) über der Larmor-Frequenz  $\nu_0$  zwischen

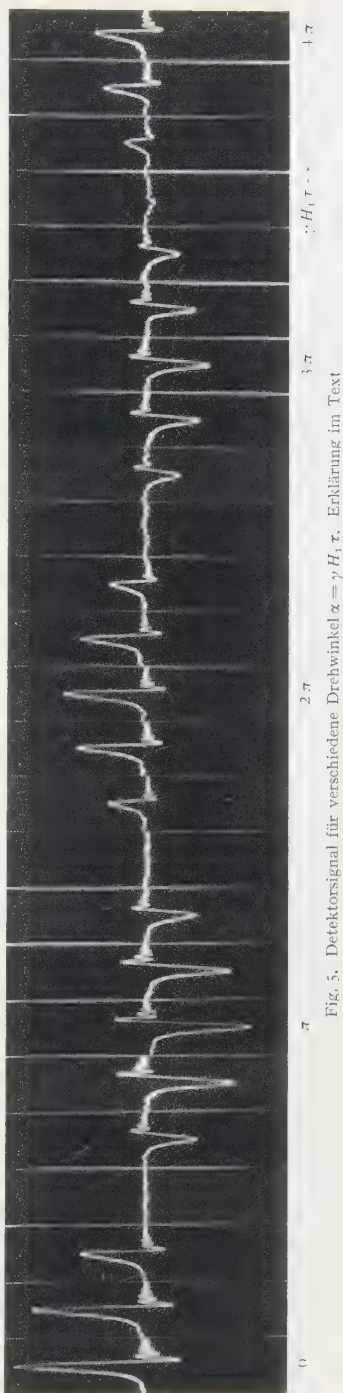


Fig. 5. Detektorsignal für verschiedene Drehwinkel  $\alpha = \gamma H_1 \tau$ , Erklärung im Text

40 Hz und 100 kHz aufgetragen. Die  $H_0$ -Skala ist durch die Beziehung  $2\pi\nu_0 - \gamma H_0$  (ohne Rücksicht auf Resonanzverschiebungen) zugeordnet. Die eingetragenen Spannungswerte sind für  $\nu_0 > 30$  kHz bezüglich der Spuleneigenfrequenz bereits korrigiert.

Fig. 6 bestätigt einen horizontalen Verlauf zwischen etwa  $10^{-1}$  G und 10 G. Der Anstieg rechts deutet darauf hin, daß die mit der Feldstärke anwachsende Inhomogenitätsbreite  $\delta H_0$  für  $H_0 > 10$  G gegen  $H_1$  nicht mehr vernachlässigbar ist. Die Abweichung links ist ein Maß für die Richtung des Restfeldes  $\vec{H}_R$ : Definitionsgemäß ist  $H_1 = \frac{1}{2}\hat{H} \sin \vartheta$

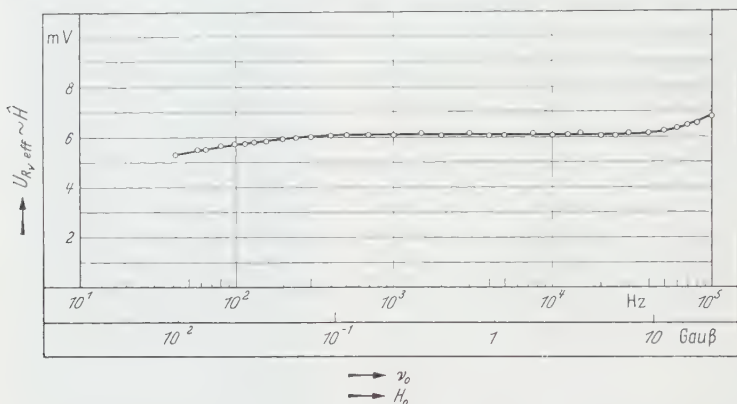


Fig. 6. Spannung am Vorwiderstand  $R_v$  in Abhängigkeit von  $H_0$  für konstanten Drehwinkel  $\alpha = \pi$

( $\hat{H}$  Wechselfeldamplitude,  $\vartheta$  Winkel zwischen  $\vec{H}$  und  $\vec{H}_0$ ). Ändert sich  $\vartheta$ , so muß auch  $\hat{H}$  geändert werden, wenn  $\alpha$  konstant bleiben soll. Solange  $H_{00} \gg H_R$  ist (oder wenn  $\vec{H}_R$  zufällig parallel  $\vec{H}_{00}$  liegt) ist  $\vartheta$  unabhängig von der resultierenden Feldstärke  $H_0$  und gleich dem Winkel  $\vartheta'$  zwischen den Spulenachsen. Wird jedoch  $H_{00}$  mit  $H_R$  vergleichbar, so weicht  $\vartheta$  im allgemeinen von  $\vartheta'$  ab. Das macht sich in Fig. 6 unterhalb  $10^{-1}$  G bemerkbar. (Man findet diesen Zusammenhang bestätigt, wenn man die gemessene Resonanzfrequenz — unter Berücksichtigung der Resonanzverschiebung — über dem Feldspulenstrom  $I_{00}$  aufträgt. Die Abweichung von der Proportionalität beginnt etwa bei 300 Hz).

Für  $\nu_0 = 40$  Hz (letzter Meßpunkt links) war  $H_{00} = 0$ , also  $\vec{H}_0 = \vec{H}_R$ . Daraus folgt für die Restfeldstärke (mit Abschirmung)  $H_R \approx 10^{-2}$  G. Schwächere Magnetfelder konnten mit der bisherigen Anordnung nicht realisiert werden.

Berechnet man die Wechselfeldamplitude  $\hat{H}$  aus der Beziehung  $\hat{H} = \frac{4\pi z l}{10 l} = \frac{4\pi z}{10 l} \cdot \frac{\sqrt{2} U_{Rv,eff}}{R_v}$  ( $z$  Windungszahl,  $l$  Spulenlänge) und setzt  $\tau = \frac{l}{v} = \frac{l q}{Q}$  ( $q = \frac{d^2 \pi}{4}$  Strömungsquerschnitt) und  $H_1 = \frac{1}{2} \hat{H} \sin \vartheta'$ ,

so wird

$$\alpha = \gamma H_1 \tau = \frac{2\sqrt{2}\pi}{10} \frac{\gamma z q \sin \vartheta'}{Q R_\eta} \cdot U_{Rv, \text{eff}}. \quad (35)$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von der Spulenlänge\*. Der Durchfluß wurde mit einer Venturidüse kontrolliert und auf etwa 1% konstant gehalten. Die Eichung ergab  $Q = (27,2 \pm 0,2) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Weiter war  $d = (0,420 \pm 0,002) \text{ cm}$ ,  $R_v = (205,0 \pm 0,4) \Omega$ ,  $z = 1216$  und  $\sin \vartheta' = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pm 0,006$ . Setzt man diese Werte mit  $\alpha = \pi$  und  $\gamma = 2,675 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$  in (35) ein, so erhält man die zur Drehung des Magnetisierungsvektors um  $180^\circ$  erforderliche Spannung

$$(U_{Rv, \text{eff}})_{\alpha=\pi} = (6,18 \pm 0,12) \text{ mV}. \quad (36)$$

Der Vergleich mit Fig. 6 zeigt gute Übereinstimmung im horizontalen Bereich.

Dieser horizontale Bereich, in dem weder die Inhomogenität des Spulenfeldes noch das Restfeld merklichen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, grenzt den Verwendbarkeitsbereich der Apparatur für die Untersuchung von Mehrquantenübergängen<sup>15</sup> ab.

**6.4. Halbwertsbreite.** Ändert man  $\Delta\omega$  bei konstanter Wechselfeldstärke, so durchläuft die Signalspitze eine durch (32) gegebene Resonanzkurve. Bei optimaler Einstrahlung ( $\gamma H_1 \tau = \pi$ ) beträgt deren Halbwertsbreite

$$2\Delta\nu_{\frac{1}{2}, \text{gemess.}} = (37,8 \pm 0,6) \text{ Hz}, \quad (37)$$

gemessen im Feldbereich zwischen 0,05 und 0,5 G. Andererseits berechnet man aus (28) oder (32) mit  $\gamma H_1 \tau = \pi$ ,  $\tau = \frac{d^2\pi}{4} \frac{l}{Q}$ ,  $l = 4,00 \pm 0,05 \text{ cm}$  und den bereits genannten Zahlenwerten für  $Q$  und  $d$

$$2\Delta\nu_{\frac{1}{2}, \text{berechn.}} = (39,4 \pm 0,5) \text{ Hz}. \quad (38)$$

Die Abweichung beträgt etwa 4% und liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Sie dürfte vorwiegend auf die Abweichung der räumlichen Amplitudenverteilung von der angenommenen Rechteckform ( $\hat{H} = \text{const}$  im Spulenraum der Länge  $l$ ,  $\hat{H} = 0$  im Außenraum) zurückzuführen sein, die sich auf die Halbwertsbreite der Resonanzkurve stärker auswirkt als auf den Drehwinkel im Resonanzextremum (s. Anhang).

## 7. Kernverstärker

Ist die Bedingung  $\gamma H_1 \tau = \pi$  erfüllt, so kehrt sich die Richtung des resultierenden Energieflusses im Nachweiskreis um: Ein gewisser Energiebetrag wird vom Kernsystem der Flüssigkeit in der Einstrahlspule absorbiert, gespeichert, aus der Strömungsenergie beim Anlaufen gegen das stärkere Feld  $\vec{H}_B$  erhöht und an das Strahlungsfeld des Nachweiskreises abgegeben. Die emittierten Photonen können dabei eine wesentlich höhere Quantenenergie besitzen als die vorher absorbierten (z. B.

\* Zum Gültigkeitsbereich der Gl. (35) s. Anhang.

Faktor  $10^6$  bei  $H_0 = 10^{-2}$  G und  $H_B = 10^4$  G). Sie verstärken die Spannungsamplitude am Nachweiskreis. Daher verdient die Anordnung in Analogie zum sog. Molekularverstärker die Bezeichnung „Kernverstärker“\*. Die Pumpfrequenz wird durch  $H_0$  bestimmt, die Signalfrequenz durch  $H_B$ . Die Pumpfrequenz kann daher um mehrere Größenordnungen kleiner sein als die Signalfrequenz.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. CHR. GERTHSEN, der ihren Abschluß leider nicht mehr erleben konnte. Herrn Professor Dr. E. HUSTER danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit, Herrn Dozent Dr. G. LAUKIEN für seine Unterstützung und Förderung, Herrn Dr. K. OTT für aufschlußreiche Diskussionen.

### Anhang

Der Ausdruck (35) enthält die Annahme, daß der Amplitudenvektor  $\hat{H}$  im Spulenraum der Länge  $l$  ortsunabhängig sei und im Außenraum verschwinde, erfaßt also nicht den Einfluß der Streuwachselfelder an den Enden der Einstrahlspule. Außerdem wird gleiche Aufenthaltsdauer  $\tau = l/\bar{v}$  für alle Protonen vorausgesetzt. Dazu sei folgende Bemerkung angeschlossen: Es läßt sich zeigen, daß (35) den Grenzfall eines sehr dünnen, geschwindigkeitshomogenen Flüssigkeitsfadens längs der Spulenachse unabhängig vom Feldverlauf an den Spulenden richtig beschreibt. Man erhält für Flüssigkeitsteilchen konstanter Geschwindigkeit  $\bar{v} = Q/q$ , deren Bahnkurve im ganzen Raum (auch außerhalb der Einstrahlspule) mit der Spulenachse zusammenfällt

$$\alpha = \frac{1}{2} \gamma \frac{q \sin \theta'}{Q} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{H}(\zeta) d\zeta$$

( $\zeta$  Ortskoordinate auf der Spulenachse), was wegen  $\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{H}(\zeta) d\zeta = \frac{4\pi}{10} z i$  und

$i = \frac{\sqrt{2} U_{Rv, \text{eff}}}{R_v}$  mit (35) übereinstimmt. Die bei endlichem Flüssigkeitsquerschnitt erforderlichen Korrekturglieder wurden abgeschätzt. Sie liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Schwieriger ist die Berechnung einer Verteilungsfunktion  $g(\tau)$  für die Aufenthaltsdauer  $\tau$  der Protonen im Spulenraum, die vom Geschwindigkeitsaustausch und damit von der Transversalbewegung in der turbulenten Rohrströmung abhängt (Reynold-Zahl  $R_e \approx 4000$ ). Der Mittelwert  $\bar{\tau}$  einer solchen Verteilung muß jedenfalls mit dem in (35) benutzten Wert  $lq/Q$  zusammenfallen. Übereinstimmung der daraus berechneten Spannung (36) mit den Meßwerten ist zu erwarten, wenn die Funktion  $g(\tau)$  entweder sehr schmal ist oder symmetrisch bezüglich  $\bar{\tau}$ . Eine extrem schmale Verteilung ist jedoch nicht verträglich mit dem beobachteten Signalabfall (Fig. 5), zu dessen quantitativer Erklärung die räumliche Inhomogenität des Wachselfeldes allein nicht ausreicht. Eine nahezu symmetrische aber nicht zu schmale Verteilung (etwa  $\Delta\tau/\bar{\tau} \approx 0,3$ ) würde mit beiden Messungen verträglich sein.

\* Etwa gleichzeitig entwickelten BENOIT u. Mitarb.<sup>20</sup> einen „MASER à double résonance nucléaire“ zur Magnetfeldstabilisierung, der ebenso einen „Kernverstärker“ darstellt. Sie verwenden ebenfalls strömendes Wasser, jedoch nur ein einziges Magnetfeld und erzeugen den emissionsfähigen Zustand durch adiabatisch schnellen Resonanzdurchgang<sup>21</sup> in einer inhomogenen Zone des Magneten.

<sup>20</sup> BENOIT, H., P. GRIVET, L. GUIBBE u. M. SAUZADE: 7. Coll. A.M.P.E.R.E., Paris 1958; J. Phys. Radium **19**, 905 (1958).

<sup>21</sup> BLOCH, F.: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

## Mehrquantenübergänge von Protonen\*

Von

S. WILKING

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 17. August 1959)

Neben der Protonen-Larmor-Resonanz wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  Resonanzen der Bedingung  $n\omega = \gamma H_0$  ( $n$  ganzzahlig) bis zu  $n = 18$  beobachtet, die als Mehrquantenübergänge zu deuten sind. Dabei wird die Energiedifferenz der beiden einzigen Energiezustände  $E(+1/2)$  und  $E(-1/2)$  von  $n$  Photonen der Energie  $\hbar\omega$  geliefert, deren Drehimpuls Komponenten sich teilweise kompensieren. Übergangswahrscheinlichkeiten wurden gemessen. Ihre Maximalwerte sind, im Gegensatz zum einquantigen Resonanzübergang, feldabhängig und nehmen mit wachsender Resonanzfeldstärke um so rascher ab je mehr Photonen an einem Übergang beteiligt sind.

### 1. Experimenteller Befund

Mit einer vorausgehend beschriebenen Meßanordnung<sup>1</sup> wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  außer der Protonen-Larmor-Resonanz ( $\omega = \gamma H_0$ ) auch Resonanzübergänge bei tieferen Frequenzen ( $\omega < \gamma H_0$ ) beobachtet ( $\gamma$  gyromagnetisches Verhältnis,  $H_0$  Magnetfeldstärke). Bis zu 18 gut auflösbare Resonanzen konnten bei festem  $H_0$  aufgefunden werden. Zusammengefaßt ergibt sich folgender Sachverhalt.

a) Die Resonanzbedingung läßt sich allgemein in der Form  $n\omega = \gamma H_0$  schreiben, wenn  $n$  eine ganze Zahl bedeutet. Diese Gleichung ist um so besser erfüllt, je schwächer die Einstrahlung ist.

b) Es treten Resonanzverschiebungen auf, die bei starker Einstrahlung beträchtliche Werte annehmen können.

c) Die Halbwertsbreiten der Resonanzkurven nehmen mit wachsendem  $n$  etwa proportional  $1/n$  ab.

d) In jeder Resonanzstelle lassen sich (ähnlich I, Fig. 5) mehrere volle Umdrehungen des Magnetisierungsvektors erzwingen, jedoch ist der Drehwinkel für  $n > 1$  nicht mehr proportional der Wechselfeldstärke.

e) Ein vorgegebener Drehwinkel erfordert bei festem  $n$  um so stärkere Einstrahlung je größer  $H_0$  ist, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt mit wachsender Feldstärke ab.

f) Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt bei festem  $H_0$  mit wachsendem  $n$  ab.

\* Vorgetragen auf der 23. Deutschen Physikertagung in Essen 1958. Phys. Verh. 1958, 112.

<sup>1</sup> WILKING, S.: Z. Physik 157, 384 (1959), im folgenden mit I bezeichnet.

g) Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt für gerade und ungerade  $n$  in verschiedener Weise vom Neigungswinkel der Einstrahlspule gegen  $\vec{H}_0$  ab.

Resonanzübergänge der geschilderten Art könnten grundsätzlich von Oberwellen des RC-Generators verursacht werden. Dagegen sprechen zunächst nur die Beobachtungen (e) und (g). Alle übrigen Effekte sind, wenigstens qualitativ, durch Oberwellen erklärbar. Auch die ungewöhnlich starke Resonanzverschiebung kann im Fall einer Oberwellenresonanz durch die gleichzeitig anwesende Grundfrequenz verursacht werden. Folgender Befund schließt jedoch den Oberwelleneinwand aus: Durch vorgeschaltete Bandpässe, sowie durch Abstimmung der zum Schwingkreis ergänzten Einstrahlspule war es möglich, den Frequenzbereich in der Umgebung der Larmor-Frequenz  $n\omega$  (vermutete Oberwelle) um etwa  $\pm 15$  db gegenüber der Grundfrequenz zu ändern. Dabei war keine Signaländerung beobachtbar, d.h. im Einstrahlstrom enthaltene Oberwellen liefern keinen beobachtbaren Beitrag. Die beschriebenen Resonanzübergänge müssen demnach durch die Grundfrequenz  $\omega$  induziert werden.

## 2. Energie- und Drehimpulsbilanz

Es kommen nur magnetische Dipolübergänge der Form  $\Delta m = \pm 1$  zwischen den beiden einzigen Energiezuständen  $E(+1/2)$  und  $E(-1/2)$  der Protonen in Betracht. Zwischenniveaus sind nicht existent. Als Energiegleichung geschrieben lautet die Resonanzbedingung

$$n\hbar\omega = \gamma\hbar H_0 = E(-1/2) - E(+1/2). \quad (1)$$

(Vorzeichenregelung:  $E(m) = -m\gamma\hbar H_0$ ).  $\hbar\omega$  ist die Quantenenergie des Wechselfeldes. Es müssen folglich  $n$  Photonen an jedem Übergang beteiligt sein. Andererseits muß aber mit jedem Übergang, unabhängig von der Zahl der daran beteiligten Photonen, eine Drehimpulsänderung vom Betrag  $|\Delta m\hbar| = 1 \cdot \hbar$  verbunden sein.

Durch die Drehimpulsbilanz werden die geschilderten Übergänge unterschieden von Mehrquantenübergängen der Form  $n = |\Delta m| > 1$  mit der Drehimpulsänderung  $|\Delta m\hbar| = n\hbar$ , die an die Existenz von Zwischen-niveaus gebunden sind und zwischen Termen vorkommen, für die ein Einquantenübergang normalerweise verboten ist (siehe z.B. <sup>2-4</sup>). Sie sind dagegen vergleichbar mit den von HUGHES und GRABNER <sup>5</sup> zwischen

<sup>2</sup> KUSCH, P.: Phys. Rev. **93**, 1022 (1954).

<sup>3</sup> BROSSEL, J., B. CAGNAC u. A. KASTLER: J. Phys. Radium **15**, 6 (1954).

<sup>4</sup> ALTHOFF, K.H., u. H. KRÜGER: Naturwiss. **41**, 368 (1954).

<sup>5</sup> HUGHES, V., u. L. GRABNER: Phys. Rev. **79**, 314, 829 (1950). — GRABNER, L., u. V. HUGHES: Phys. Rev. **82**, 561 (1951).

Quadrupol-Hyperfeinstrukturtermen in  $\text{Rb}^{85}\text{F}$  gefundenen Doppelquantenübergängen ( $n=2$ ) und den von MARGERIE und BROSSEL<sup>6</sup> im optisch orientierten Natriumdampf zwischen Zeeman-Termen des Na-Grundzustandes beobachteten Übergängen ( $n=2, 3, 4$ ).

Zur Frage der Drehimpulserhaltung ist folgende Deutung möglich: Man kann den Wechselfeldvektor zerlegen in eine longitudinale Komponente parallel  $\vec{H}_0$  und zwei dazu senkrechte, entgegengesetzt rotierende Komponenten. Die gesamte Wechselfeldenergie wird damit aufgeteilt in zwei zirkular polarisierte und einen linear polarisierten Anteil. Die zirkular polarisierten Photonen (Spinkomponenten  $+1$  bzw.  $-1$ ) liefern zur Drehimpulsänderung eines Kerndipols die Beiträge  $+\hbar$  bzw.  $-\hbar$ . Durch ein longitudinales, linear polarisiertes Feld dagegen wird die magnetische Quantenzahl erfahrungsgemäß nicht geändert. Den Komponenten des Wechselfeldvektors lassen sich also drei Photontypen zuordnen, die sich durch ihre Beiträge  $+\hbar$ ,  $-\hbar$ ,  $0$  zur resultierenden Drehimpulsänderung eines Kernspins unterscheiden<sup>6</sup>. Aus der Zahl der möglichen Photonenkombinationen werden die zulässigen durch den Drehimpulserhaltungssatz ausgewählt.

Diese Deutung erklärt bereits qualitativ den experimentellen Befund g): Zur Erzeugung ungerader Übergänge ( $n=1, 3, 5, \dots$ ) genügen offenbar die zirkular polarisierten Wechselfeldkomponenten während an geraden Übergängen ( $n=2, 4, 6, \dots$ ) notwendig eine longitudinale Komponente beteiligt sein muß. Es ist daher verständlich, daß sich die Neigung der Einstrahlspule auf die Übergangswahrscheinlichkeit für gerade bzw. ungerade  $n$  in verschiedener Weise auswirkt\*. Im reinen Drehfeld dürfen Mehrquantenübergänge dieser Art nicht möglich sein, wohl aber die oben erwähnten Übergänge mit Zwischenniveaus.

### 3. Messung der Übergangswahrscheinlichkeit

Am auffälligsten erscheint die Beobachtung e), wonach die Übergangswahrscheinlichkeit von der Resonanzfeldstärke abhängt, was für einquantige Resonanzübergänge nicht zu erwarten ist und im hinreichend homogenen Magnetfeld auch nicht beobachtet wird\*\*. Um diesen Zusammenhang quantitativ zu untersuchen, wurde in jeder Resonanzstelle die gleiche Zahl von Übergängen induziert — d.h. die gleiche Zahl von Protonen „umgeklappt“ bzw. der Magnetisierungsvektor um den gleichen Winkel  $\alpha$  gedreht\*\* — und die dazu erforderliche Wechselfeldamplitude  $\hat{H}(n)$  gemessen. In Fig. 1 sind über der Larmor-Frequenz  $\nu_0$  (bzw. der zugeordneten Feldstärke  $H_0$ ) die Relativwerte  $\hat{H}(n)/\hat{H}(1)$  für  $\alpha = \pi/2$  und

\* Quantitative Untersuchung ist im Gang.

\*\* Vgl. I, Abschn. 6.

<sup>6</sup> MARGERIE, J., u. J. BROSSEL: C. R. Acad. Sci., Paris **241**, 373 (1955). Vgl. auch WINTER, J.M.: J. Phys. Radium **19**, 802 (1958).

$n \leq 6$  aufgetragen. Die Ordinate ist also ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines von  $n$  Quanten verursachten Übergangs, bezogen auf den einquantigen Übergang im gleichen Magnetfeld. Je höher ein Meßpunkt in dieser Darstellung liegt, desto unwahrscheinlicher ist der betreffende Übergang.

Dem Drehwinkel  $\alpha = \pi/2$  entspricht die erste Nullstelle des Nachweissignals\*, der Detektor fungiert somit nur als Nullindikator. Die Punkte

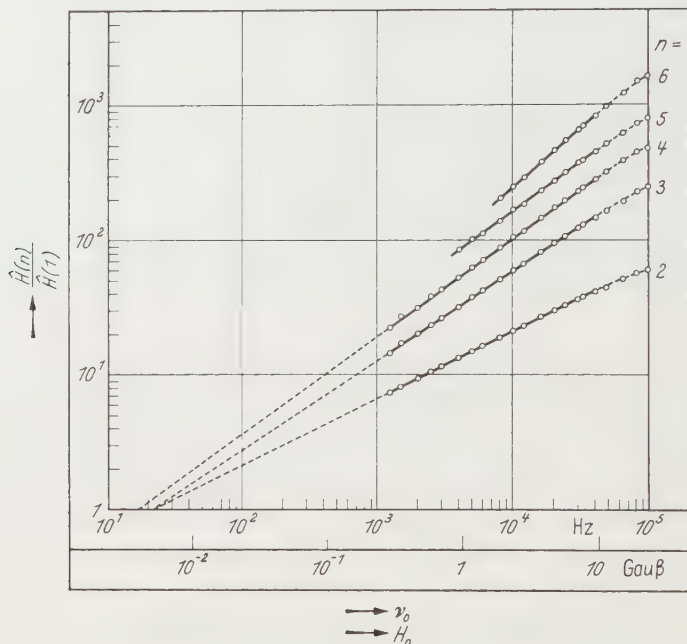


Fig. 1. Messung der Mehrquanten-Übergangswahrscheinlichkeit. Aufgetragen ist die relative Wechselfeldamplitude  $\hat{H}(n)/\hat{H}(1)$  als Funktion der Magnetfeldstärke  $H_0$  bzw. der Larmor-Frequenz  $\nu_0$  für konstanten Drehwinkel  $\alpha = \pi/2$  des Kernmagnetisierungsvektors (d.h. für eine konstante Zahl induzierter Protonenübergänge). Parameter ist die Zahl  $n$  der an einem Übergang beteiligten Photonen. Einquantige Übergänge würden in dieser Darstellung auf einer horizontalen Geraden der Ordinate 1 liegen

einer Meßreihe liegen vertikal übereinander. Einquantige Übergänge besitzen definitionsgemäß die Ordinate 1. Ihre Absolutmessung ergab einen Fig. 6, I analogen Verlauf mit dem Mittelwert  $(U_{R\nu, \text{eff}})_{\alpha=\pi/2} = 3,07 \text{ mV}$  im horizontalen Bereich. Die Achse der Einstrahlungspule war, wie in I beschrieben, um  $45^\circ$  gegen  $\vec{H}_0$  geneigt.

In dieser doppelt logarithmischen Skala lassen sich alle Punkte mit gleichem Parameter  $n$  für  $H_0 < 10 \text{ G}$  durch gerade Linien verbinden. Die

\* Vgl. I, Abschn. 6.

Gleichung dieser Geradenschar besitzt die allgemeine Form

$$\lg \frac{\hat{H}(n)}{\hat{H}(1)} = a(n) \lg \frac{v_0}{b(n)} \quad (2)$$

mit der Steigung  $a(n)$  und dem Abszissenschnitt  $b(n)$ . Für die Ausgleichsgeraden ergeben sich die in der Tabelle eingetragenen Werte.

Die Meßpunkte bei Feldstärken  $H_0 > 10G$  enthalten systematische Abweichungen (Feldinhomogenität, vgl. I, Fig. 6) und wurden in die Ausgleichsrechnung nicht einbezogen.

#### 4. Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für induzierte magnetische Dipolübergänge wurde von J. WINTER<sup>7</sup> in höherer quantentheoretischer Näherung wiederholt. Er läßt ein beliebig polarisiertes, jedoch schwaches Strahlungsfeld zu und findet in der Umgebung der Frequenzen  $\omega = \frac{\gamma H_0}{n}$  bei ganzzahligem  $n$  einen Ausdruck der Form\*

$$P_{+1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{\Omega^2}{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2} \sin^2 \frac{1}{2} \tau \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2} \quad (3)$$

mit

$$\Delta\omega = n\omega - \gamma H_0 - \delta\omega(n),$$

der die beschriebenen Mehrquantenübergänge enthält. Die Übergangswahrscheinlichkeit durchläuft eine Folge von Extremwerten für  $n\omega = \gamma H_0 + \delta\omega$ . Die Resonanzverschiebung  $\delta\omega$  entspricht der Bloch-Siegert-Verschiebung, hängt aber noch von der Ordnung  $n$  einer Resonanzstelle ab.  $\Omega$  ist eine Funktion der Bestimmungsstücke des Strahlungsfeldes (Frequenz, Amplitude, Polarisierung) und des Parameters  $n$ . Für ein linear oszillierendes Feld, dessen Amplitudenvektor  $\vec{H}$  mit  $\vec{H}_0$  den Winkel  $\vartheta$  einschließt, wird

$$\Omega = \frac{(\gamma \hat{H})^n}{(\gamma H_0)^{n-1}} f(n, \vartheta), \quad (4)$$

worin die Funktion  $f(n, \vartheta)$  nicht von den Feldstärken abhängt.

Die angegebenen Gleichungen enthalten die Annahme  $\gamma \hat{H} \ll \omega$ , ihr Gültigkeitsbereich ist also auf schwache Einstrahlung beschränkt.

Aus (3) lassen sich die beobachtbaren Größen berechnen. Insbesondere erhält man für den Drehwinkel des Kernmagnetisierungsvektors in einer Resonanzstelle der Ordnung  $n$ \*\*

$$\alpha(n) = \Omega \tau. \quad (5)$$

\* Vgl. dazu I, (28) und (29).

\*\* Vgl. dazu I, (34).

<sup>7</sup> WINTER, M. J.: C. R. Acad. Sci., Paris **241**, 375, 600 (1955).

Der beschriebenen Meßmethode entsprechend muß für jeden Meßpunkt  $\alpha(n) = \alpha(1) = \text{const}$  sein. Daraus folgt mit (4), (5) und wegen  $\alpha(1) = \gamma H_1(1) \tau = \gamma \hat{H}(1) \tau \frac{1}{2} \sin \vartheta$  die Beziehung

$$\left( \frac{\hat{H}(n)}{H_0} \right)^n F(n, \vartheta) = \left( \frac{\hat{H}(1)}{H_0} \right)^1. \quad (6)$$

Durch Umformung gewinnt man eine Gleichung der Form (2)

$$\lg \frac{\hat{H}(n)}{\hat{H}(1)} = \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \lg \frac{2\pi \nu_0}{\gamma \hat{H}(1) F(n, \vartheta)} \frac{1}{n-1}. \quad (7)$$

Der Vergleich mit (2) liefert

$$a(n) = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad b(n) = \frac{1}{2\pi} \gamma \hat{H}(1) F(n, \vartheta)^{\frac{1}{n-1}}.$$

Die Steigung hängt demnach nur von  $n$  ab, der Schnittpunkt  $b$  dagegen noch von  $\gamma \hat{H}(1)$  und der Funktion  $F(n, \vartheta) = \frac{2}{\sin \vartheta} f(n, \vartheta)$ . Für die Steigung besteht nach der Tabelle gute Übereinstimmung bei  $n=2$  und  $n=3$ . (Abweichung  $< 1\%$ .) Die übrigen Geraden werden vom Gültigkeitsbereich der Rechnung ( $\gamma \hat{H} \ll \omega$ ) nicht mehr erfaßt. Abweichungen sind daher zu erwarten. Sie betragen nach der Tabelle etwa 3%, 6% und 9%.

Tabelle

$n$	1	2	3	4	5	6	
$a(n)$	0	$0,499 \pm 0,003$	$0,668 \pm 0,004$	$0,730 \pm 0,005$	$0,729 \pm 0,008$	$0,88 \pm 0,01$	
$b(n)$	—	$21,6 \pm 0,5$	$21,7 \pm 0,6$	$17,1 \pm 0,6$	$8,8 \pm 0,6$	$19 \pm 1$	Hz

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. CHR. GERTHSEN, der ihren Abschluß leider nicht mehr erleben konnte. Herrn Professor Dr. E. HUSTER danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit, Herrn Dozent Dr. G. LAUKIEN für seine Unterstützung und Förderung, Herrn Dr. K. OTT für aufschlußreiche Diskussionen.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

## Quantenstatistik eines Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur\*

Von  
E. FICK

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 31. August 1959)

A system of particles with spin in a magnetic field may possess an orbital temperature  $T_o$  different from the spin temperature  $T_s (\geq 0)$ , if it is possible to neglect the energetic interaction between the orbital and the spin system. The calculation of the quantum statistical most probable distribution of identical independent particles on the orbital and spin energy levels yields the introduction of three Lagrange multipliers—according to the fact that the orbital and the spin energy and the number of particles are fixed—representing the orbital and spin temperature and a generalized PLANCK's "characteristic function". Apart from the Boltzmann-approximation being valid in the case of small spin values for  $T_o \gg T_e$  ( $T_e$  = customary degeneration temperature) and arbitrary  $T_s \geq 0$ , the distributions and the orbital and the spin energy depend on *both* the temperatures  $T_o$  and  $T_s$  coming from the principle of exclusion for FERMI resp. BOSE particles. The equations of state are discussed. There are four heat capacities, which possess characteristic peaks. In stead of the well-known temperature independence of the paramagnetism of degenerated conducting electrons one obtains  $\chi \sim T_o/T_s$ . The behaviour of the Einstein-condensation of a BOSE gas is considered.

### 1. Einleitung

Im Rahmen der paramagnetischen Resonanzuntersuchungen wurde erstmalig von CASIMIR und DU PRÉ<sup>1</sup> für die Gesamtheit aller ionischer Spinnmomente eines Kristalls der Begriff des Spinsystems eingeführt. Die Bedeutung solcher Systeme ist heute nicht mehr allein auf elektronische Spins beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf Kernspins<sup>2</sup>. Ein Spinsystem ist für Zeiten, die klein gegen die sog. Spin-Gitter-Relaxationszeit<sup>3</sup> sind, vom Bahnsystem („Gitter“), d.h. von der Bewegung der Teilchen, isoliert; es findet also kein merklicher Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem Bahnsystem statt. Befindet sich ein Spinsystem in einem homogenen Magnetfeld, so ist die

\* Gekürzte Wiedergabe eines Teils der Habilitationsschrift, Technische Hochschule München, 1958. — Vorgetragen auf der Tagung der Phys. Ges. in Bayern am 29. 4. 59.

<sup>1</sup> CASIMIR, H., u. F. DU PRÉ: *Physica*, Haag **5**, 507 (1938).

<sup>2</sup> Vgl. z.B. LÖSCHE, A.: *Kerninduktion*. Berlin 1957.

<sup>3</sup> RAMSEY, N.: *Phys. Rev.* **103**, 20 (1956). — GORTER, C.: *Paramagnetic Relaxation*. New York u. Amsterdam 1947. — BLOEMBERGEN, N., R. POUND u. E. PURCELL: *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948) (Kernrelaxationszeiten).

Besetzung der aufgespaltenen Spinniveaus nach Ablauf der Spin-Spin-Relaxationszeit<sup>3</sup> gemäß der statistisch wahrscheinlichsten Verteilung gegeben, weil durch die magnetische Wechselwirkung der Spins eine gleichzeitige Änderung in den magnetischen Quantenzahlen zweier Spins erfolgt, so daß sich ein thermisches Gleichgewicht innerhalb des Spinsystems einstellt, ohne daß sich dabei die Gesamtenergie verändert. Die Spin-Spin-Wechselwirkung spielt damit die analoge Rolle zu den Stößen der Teilchen in einem Gas: Es kann von einer Spintemperatur  $T_s$  im echten thermodynamischen Sinn gesprochen werden. Im Spezialfall des Spins  $s = \frac{1}{2}$  ist diese Wechselwirkung nicht nötig, weil dann zu jeder Besetzung der beiden Spinniveaus eine Spintemperatur gehört. Die Spintemperatur  $T_s$  kann von der Bahntemperatur  $T_o$  verschieden sein. Überläßt man das Gesamtsystem sich selbst, so führt während der Spin-Gitter-Relaxationszeit ein „Wärmeleitungsvorgang“ zwischen dem Bahn- und dem Spinsystem zu einem Ausgleich der beiden Temperaturen. Dieser Vorgang tritt z. B. bei der Abkühlung eines Systems durch adiabatische Entmagnetisierung auf: Die Spintemperatur wird zunächst bei der adiabatischen Felderniedrigung gesenkt und der daran anschließende Temperatúrausgleich bewirkt eine Erniedrigung der Bahntemperatur. — Führt man jedoch dem System mit höherer Temperatur dauernd Energie von außen zu, so kann man es so einrichten, daß dadurch gerade der Energieverlust vermöge der Spin-Gitter-Relaxation kompensiert wird, so daß auf längere Zeit die Bahntemperatur von der Spintemperatur verschieden gehalten werden kann; z. B. ist es durch geeignete Hochfrequenzeinstrahlung möglich eine „Sättigung“ des Spinsystems, d. h. eine gleichmäßige Besetzung der Spinniveaus, der eine unendlich große Spintemperatur entspricht, während der Dauer der Einstrahlung zu erreichen.

Systeme mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur wurden bisher nach der Boltzmann-Statistik behandelt, die eine völlig getrennte Untersuchung der beiden Systeme erlaubt. Die dadurch notwendige Unterdrückung des Fermi- oder Bose-Charakters der Teilchen mag für lokalisierte Teilchen, z. B. für die Kerne in einem Festkörper, in guter Näherung erlaubt sein, aber für einen gasförmigen Zustand ist wegen der Möglichkeit einer Gasentartung zu berücksichtigen, daß die Gesamteigenfunktion des Gases nur entweder antisymmetrisch oder symmetrisch in den Teilchenkoordinaten sein kann. In der vorliegenden Arbeit soll daher das statistische Verhalten eines Fermi- bzw. Bose-Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur untersucht werden<sup>4</sup>. Dabei erhebt sich

<sup>4</sup> Die übliche phänomenologische Thermodynamik, insbesondere der 2. Hauptsatz, läßt sich nicht ohne weiteres auf solche Systeme anwenden und soll daher in einer folgenden Arbeit formuliert werden: FICK, E.: Die Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur, erscheint in Z. Physik (im folgenden mit II zitiert).

einerseits die Frage, in welchen Bereichen der Bahn- und Spintemperatur überhaupt die Gasentartung eintritt, zumal mit der Spintemperatur verhältnismäßig leicht extreme Temperaturwerte — insbesondere auch negative Temperaturen — erreichbar sind. Andererseits kann man für die schon bei einheitlicher Temperatur entarteten Gase besondere Effekte erwarten, wobei insbesondere an das hochgradig entartete Gas der Leitungselektronen in Metallen zu denken ist. Von VAN VLECK<sup>5</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, daß man bei der Beschreibung des Overhauser-Effektes<sup>6</sup> ein entartetes Elektronengas mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur zu berücksichtigen hat. Neben der Anwendung auf Leitungselektronen können die Untersuchungen auch eine astrophysikalische Bedeutung haben, da die sog. Weißen Zwerge ein hochgradig entartetes Gas darstellen, das vielleicht einem Magnetfeld ausgesetzt ist.

## 2. Quantenmechanische Formulierung

Der Hamilton-Operator des Systems von  $N$  identischen Teilchen soll in zwei Teile aufspaltbar sein,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \hat{\mathbf{s}}_1, \dots, \hat{\mathbf{s}}_N) \\ = \mathcal{H}_o(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + \mathcal{H}_s(\hat{\mathbf{s}}_1, \dots, \hat{\mathbf{s}}_N), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

von denen der Bahn-(orbital-)Operator  $\mathcal{H}_o$  nur von den Koordinaten  $\mathbf{r}$  und den Impulsen  $\mathbf{p} = \hbar/i \text{ grad}$  der Teilchen, nicht aber von den Teilchenspins abhängt, während der Spin-Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_s$  eine reine Funktion der Teilchenspins  $\hat{\mathbf{s}}$  ist. Die  $\hat{\mathbf{s}}$  sind dabei als  $(2s+1)$ -dimensionale Matrizen darstellbar, wenn  $s$  die Spin-Quantenzahl ist. Bei Elektronen ist also  $s = \frac{1}{2}$ , bei Kernen ist für  $s$  der entsprechende Kernspin  $I$  einzusetzen. Durch die Zerlegung von  $\mathcal{H}$  in  $\mathcal{H}_o$  und  $\mathcal{H}_s$  ist eine völlige Trennung von Bahn- und Spinbewegung der Teilchen erzielt. Es läßt sich durch  $\mathcal{H}_o$  ein „Bahnsystem“, und durch  $\mathcal{H}_s$  ein „Spinsystem“ definieren, zwischen denen keine Wechselwirkung besteht, so daß sowohl die Energie des Bahnsystems als auch die des Spinsystems konstant ist. Die Teilchen befinden sich sozusagen mit dem einen „Fuß“ im Bahnsystem und mit dem anderen „Fuß“ im Spinsystem (vgl. Fig. 1). Obwohl also keine energetische Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen besteht, wird durch die Teilchen ein gewisser Zusammenhang

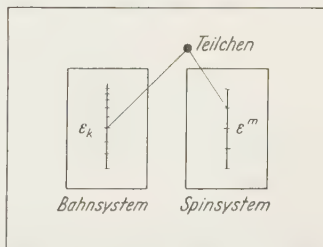


Fig. 1. Das Bahn- und Spinsystem

<sup>5</sup> VAN VLECK, J.: Suppl. Nuovo Cim. al Vol. 6, 1181 (1957).

<sup>6</sup> OVERHAUSER, A.: Phys. Rev. 91, 476 (1953); 92, 411 (1953).

zwischen dem Spin- und Bahnsystem erzeugt, da die Gesamteigenfunktion bezüglich Spin und Bahn der Teilchen nach dem Ausschließungsprinzip\* entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein muß, je nachdem ob  $s$  ganz- oder halbzahlige ist (Bose- bzw. Fermi-Statistik).

Die durch Gl. (1) verleugnete energetische Wechselwirkung zwischen dem Bahn- und Spinsystem wird natürlich im allgemeinen stets vorhanden sein und führt zu einem Energiestrom zwischen den beiden Systemen. Ist jedoch die Spin-Bahn-Relaxationszeit\*\*, die ein Maß für diesen Ausgleichsvorgang zwischen dem Spin- und Bahn-System darstellt, groß (d.h. die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie klein) oder betrachtet man einen stationären Zustand, der dadurch erreicht wird, daß man den Energiestrom von Spin- zum Bahnsystem durch dauernde Energiezufuhr an das Spinsystem von außen kompensiert, so kann man Gl. (1) als gute Näherung ansehen.

Die Behandlung des vorliegenden Problems wird am einfachsten, wenn man annimmt, daß die  $N$  Teilchen nahezu *unabhängig* voneinander sind. Man gelangt dadurch zu einer quantenstatistischen Beschreibung eines (im allgemeinen entarteten) Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. Diese Vereinfachung bedeutet, daß sich der Hamilton-Operator des Bahn- bzw. Spinsystems als eine Summe über je  $N$  gleiche Hamilton-Operatoren der Einzelteilchen  $h_o$  bzw.  $h_s$  schreiben läßt, die sich nur durch die Indizes  $a (= 1, \dots, N)$  im Argument  $r, p$  bzw.  $\hat{s}$  unterscheiden:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_o &= \sum_{a=1}^N h_o(r_a, p_a) + \sum_{a < b}^N \sum_{b=1}^N h_{oo}(r_a, p_a, r_b, p_b) \\ \mathcal{H}_s &= \sum_{a=1}^N h_s(\hat{s}_a) + \sum_{a < b}^N \sum_{b=1}^N h_{ss}(\hat{s}_a, \hat{s}_b) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die angeschriebenen Bahn-Bahn-Wechselwirkungsglieder  $h_{oo}$ , welche die Stöße zweier Teilchen  $a$  und  $b$  beschreiben, und die Spin-Spin-Wechselwirkungen  $h_{ss}$ , die durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder auch durch die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Teilchen gegeben sind, seien so klein, daß es erlaubt ist, von Zuständen und Energien im Bahn- bzw. Spinsystem der einzelnen Teilchen zu sprechen, so daß in die Berechnung der Gesamtenergie nur der Hamilton-

\* Wir gebrauchen das Wort „Ausschließungsprinzip“ nicht nur für Fermionen sondern auch für Bose-Teilchen, weil in beiden Fällen Darstellungen der Permutationsgruppe der  $N$  Teilchen ausgeschlossen werden: Bei den Bose-Teilchen ist als einzige Darstellung die identische und bei Fermi-Teilchen die antisymmetrische erlaubt.

\*\* Im Festkörper „Spin-Gitter-Relaxationszeit“ genannt, weil dort das Bahnsystem durch die Gitterbewegung gegeben ist.

Operator der freien, d.h. völlig voneinander unabhängigen Teilchen eingeht:

$$\mathcal{H}^{\text{fr}} = \mathcal{H}_o^{\text{fr}} + \mathcal{H}_s^{\text{fr}} = \sum_{a=1}^N b_o(r_a, p_a) + \sum_{a=1}^N b_s(\tilde{s}_a). \quad (3)$$

Die Existenz von  $b_{oo}$  bzw.  $b_{ss}$  ist jedoch notwendig, damit es Übergänge zwischen den Bahn- bzw. Spinenergieniveaus gibt, so daß sich sowohl innerhalb des Bahn- als auch innerhalb des Spin-Systems je ein thermisches Gleichgewicht einstellt\*. Während diese Wechselwirkungen so klein sein sollen, daß  $\sum \sum b_{oo}$  gegenüber  $\sum b_o$ , bzw.  $\sum \sum b_{ss}$  gegenüber  $\sum b_s$ , in nullter Näherung vernachlässigt werden kann, sollen sie doch wesentlich größer sein als die oben besprochene Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie, so daß sich das Gleichgewicht innerhalb des Bahn- bzw. Spin-systems rascher einstellt als der Energieausgleich zwischen dem Bahn- und Spinsystem erfolgt.

Die Gesamteigenfunktion  $\Psi$  von  $\mathcal{H}^{\text{fr}}$

$$\mathcal{H}^{\text{fr}}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

läßt sich nach (3) als Produkt

$$\Psi(r_1, \dots, r_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \prod_{a=1}^N \varphi(r_a) \xi(\sigma_a) \quad (5)$$

der Eigenfunktionen der Bahn- bzw. Spin-Hamilton-Operatoren der einzelnen Teilchen schreiben

$$\left. \begin{aligned} b_o(r_a, p_a) \varphi_k(r_a) &= \varepsilon_k \varphi_k(r_a) \\ b_s(\tilde{s}_a) \xi^m(\sigma_a) &= \varepsilon^m \xi^m(\sigma_a) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

( $\sigma_a$  = Spinvariable des  $a$ -ten Teilchens).

Die Vielfachheit der Bahn- bzw. Spinenergieeigenwerte  $\varepsilon_k$  bzw.  $\varepsilon^m$  sei  $g_k$  ( $k=1, \dots, g_k$ ) bzw.  $g^m$  ( $t=1, \dots, g^m$ ). Das Teilchen selbst hat die Energie

$$\varepsilon_k^m = \varepsilon_k + \varepsilon^m \quad (7)$$

mit der Vielfachheit  $g_k g^m$  (vgl. Fig. 1).

Besitzen  $n_k^m$  Teilchen die Energie  $\varepsilon_k^m$  [ $k=1, \dots, K$  (=Anzahl der Bahnniveaus),  $m=1, \dots, M$  (=Anzahl der Spinniveaus)], so beträgt die Gesamtzahl der Teilchen im Bahnniveau  $\varepsilon_k$  (und beliebigem Spinniveau)

$$N_k = \sum_{m=1}^M n_k^m \quad (8)$$

und die Gesamtzahl der Teilchen im Spinniveau  $\varepsilon^m$  (und beliebigem Bahn-niveau)

$$N^m = \sum_{k=1}^K n_k^m. \quad (9)$$

\* Lediglich im Fall  $s = \frac{1}{2}$  gehört unabhängig von  $b_{ss}$  zu jeder Besetzung der beiden Spinniveaus eine Spintemperatur.

Die Gesamtteilchenzahl überhaupt ist

$$N = \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^K n_k^m = \sum_{m=1}^M N^m = \sum_{k=1}^K N_k. \quad (10)$$

Betrachten wir irgendeine Verteilung der Teilchen

$$n_1^1, n_1^2, \dots, n_1^M; \quad n_2^1, n_2^2, \dots, n_2^M; \quad \dots; \quad n_K^1, n_K^2, \dots, n_K^M \equiv [n_k^m], \quad (11)$$

wofür wir künftig das Symbol  $[n_k^m]$  schreiben wollen, so ist die zugehörige Gesamtbahn- bzw. Gesamtspin-Energie des Gases gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} E_o &= E_o[n_k^m] = \sum_{k=1}^K \sum_{m=1}^M n_k^m \varepsilon_k = \sum_{k=1}^K N_k \varepsilon_k = E_o[N_k] \\ E_s &= E_s[n_k^m] = \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^K n_k^m \varepsilon^m = \sum_{m=1}^M N^m \varepsilon^m = E_s[N^m], \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wobei  $E_o$  nur von  $[N_k] = (N_1, N_2, \dots, N_K)$  und  $E_s$  nur von  $[N^m] = N^1, N^2, \dots, N^M$  abhängt. Die Gesamtenergie  $E$  des Gases ist

$$E = E[n_k^m] = \sum_{k=1}^K \sum_{m=1}^M n_k^m (\varepsilon_k + \varepsilon^m) = E_o + E_s. \quad (13)$$

Wegen der Identität der Teilchen ist bekanntlich mit  $\Psi$  auch  $\mathcal{P}\Psi$  eine Eigenlösung von (4) zum selben Eigenwert  $E$ , wobei  $\mathcal{P}$  die Teilchenindizes in  $\Psi$  permutiert. Bei einer Verteilung  $[n_k^m]$  ist damit die Anzahl  $\Gamma$  der verschiedenen Eigenlösungen von  $\mathcal{H}^{\text{ir}}$  zum Eigenwert  $E$  gegeben durch

$$\Gamma = N! \prod_{m=1}^M \prod_{k=1}^K \frac{(g_k \varepsilon^m)^{n_k^m}}{n_k^m!}. \quad (14)$$

Jede Linearkombination

$$\Psi_\gamma = \sum_{\gamma'=1}^{\Gamma} c_{\gamma\gamma'} (\mathcal{P}\Psi)_{\gamma'}$$

ist wiederum Eigenfunktion von  $\mathcal{H}^{\text{ir}}$  zum Eigenwert  $E$ . Das Ausschließungsprinzip erlaubt jedoch von diesen Zuständen nur einen mit bestimmten  $c_{\gamma\gamma'}$ : bei ganzzahligen  $s$  das in allen Teilchen symmetrische  $\Psi$  [Bose-Einstein-Statistik (BE)], bei halbzahligen  $s$  das in allen Teilchen antisymmetrische  $\Psi$  [Fermi-Dirac-Statistik (FD)].

Die a-priori-Wahrscheinlichkeit  $W[n_k^m]$  für eine bestimmte Verteilung  $[n_k^m]$  der Teilchen auf die  $g_k$ -fachen Niveaus  $\varepsilon_k$  und die  $g^m$ -fachen Niveaus  $\varepsilon^m$  ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, daß sowohl  $n_1^1$  Teilchen im Niveau  $\varepsilon_1^1$ , als auch  $n_2^1$ -Teilchen im Niveau  $\varepsilon_2^1$ , usw. sind, d.h.

$$W[n_k^m] = \prod_{m=1}^M \prod_{k=1}^K \gamma(g_k \varepsilon^m, n_k^m), \quad (15)$$

wobei  $\gamma(g_k g^m, n_k^m)$  die a-priori-Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des  $g_k g^m$ -fachen Niveaus  $\varepsilon_k^m$  mit  $n_k^m$  Teilchen bedeutet. Nach den bekannten Abzählmethoden<sup>7</sup> ergibt sich

$$\gamma(g_k g^m, n_k^m) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{(g_k g^m + n_k^m - 1)!}{n_k^m! (g_k g^m - 1)!} & \text{(BE)} \\ \frac{(g_k g^m)!}{n_k^m! (g_k g^m - n_k^m)!} & \text{(FD)} \\ \frac{(g_k g^m)^{n_k^m}}{n_k^m!} & \text{(Bo)} \end{array} \right\} \quad (16)$$

Die Boltzmann-Statistik in ihrer ursprünglichen Form benützt als a-priori-Wahrscheinlichkeit  $W$  die Größe  $\Gamma$  selbst. Bekanntlich erhält man damit eine Statistik für lokalisierte Elemente. Für ein Gas, in dem die Teilchen nicht lokalisiert und ununterscheidbar (d.h. längs ihrer Bahnbewegung aus quantentheoretischen Gründen nicht individuell verfolgbar) sind, muß  $\Gamma$  jedoch durch die Anzahl der Permutationen der Teilchen, d.h. durch  $N!$  dividiert werden, so daß sich in diesem Fall die 3. Zeile von (16) ergibt. Diese Boltzmann-(Bo)-Statistik eines Gases, in der dem Ausschließungsprinzip nicht Rechnung getragen wird, ist mit der BE- und FD-Statistik für niedrige Besetzungszahlen  $n_k^m \ll g_k g^m$  identisch und daher nur als Grenzfall von Bedeutung.

### 3. Die wahrscheinlichste Verteilung

Es werde nunmehr die wahrscheinlichste Verteilung berechnet, d.h. jene Besetzungszahlen  $\bar{n}_k^m$ , für die  $W$  ein Maximum bei gegebener Gesamtteilchenzahl  $N$ , Gesamtbahnenergie  $E_o$  und Gesamtspinenergie  $E_s$  wird. An dieser Stelle kommt der wesentliche Unterschied gegenüber der üblichen Statistik herein, weil jetzt *zwei* energetische Nebenbedingungen, eine für  $E_o$  und eine für  $E_s$ , aber nur eine Nebenbedingung für die Teilchenzahl nötig wird. Von dieser wahrscheinlichsten Verteilung  $\bar{n}_k^m$  wird angenommen, daß sich die Teilchen danach einstellen, wenn sowohl das Bahn- als auch das Spin-System im Gleichgewicht ist.

Zur Umgehung der durch die Fakultäten in  $W$  sich ergebenden analytischen Schwierigkeiten wollen wir die Energieskala des Bahnsystems in Intervalle  $\varkappa$  einteilen, derart daß pro Intervall viele  $(g_\varkappa)$  Energiewerte liegen, die den Mittelwert  $\varepsilon_\varkappa$  besitzen. Es ist daher in den bisherigen Formeln (7) bis (16) nur der Index  $k$  durch den griechischen Index  $\varkappa$  zu ersetzen.  $n_\varkappa^m$  ist z.B. die Anzahl der Teilchen, die zum Mittelwert  $\varepsilon_\varkappa^m = \varepsilon_\varkappa + \varepsilon^m$  gehören. Diese Einteilung in Intervalle ist für das Energiespektrum des Bahn-Hamilton-Operators sinnvoll, weil es ein Quasi-kontinuum bildet. Für das Spektrum von  $h_s$ , das in den vorkommenden

<sup>7</sup> Vgl. z.B. TER HAAR: Elements of Statistical Mechanics. New York 1954.

Fällen niedriger  $s$ -Werte nur wenige  $(2s+1)$  diskrete Werte besitzt, wäre eine solche Einteilung problematisch. Für das Folgende ist diese Einteilung aber nicht nötig, da bereits das Quasikontinuum des Bahnsystems genügt, um die Auswertung der Fakultäten durchführen zu können.

Falls man annimmt, daß alle  $g_\kappa g^m, g_\kappa^m$  und im FD-Fall  $g_\kappa g^m - n_\kappa^m$  wesentlich größer als 1 sind, (was wegen des Quasikontinuums des Bahnsystems also erlaubt ist), so erhält man bei Anwendung der Stirlingschen Formel auf die Gl. (15) und (16)

$$\ln W \approx \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\kappa} \sum_m \left[ (n_\kappa^m \pm g_\kappa g^m) \ln \left( \frac{g_\kappa g^m}{n_\kappa^m} \pm 1 \right) \mp g_\kappa g^m \ln \frac{g_\kappa g^m}{n_\kappa^m} \right] \left\{ \begin{array}{l} \text{BE} \\ \text{FD} \end{array} \right\} \\ \sum_{\kappa} \sum_m n_\kappa^m \left[ \ln \left( \frac{g_\kappa g^m}{n_\kappa^m} \right) + 1 \right] \text{Bo.} \end{array} \right\} \quad (17)$$

Jene Verteilung  $\bar{n}_\kappa^m$  für die  $W$  (und damit auch  $\ln W$ ) unter den Nebenbedingungen

$$N = \text{const}, \quad E_o = \text{const}, \quad E_s = \text{const} \quad (18)$$

maximal wird, ergibt sich aus

$$\delta \ln \bar{W} + \nu \delta N - \mu_o \delta E_o - \mu_s \delta E_s = 0, \quad (19)$$

wobei  $\nu, \mu_o, \mu_s$  Lagrangesche Parameter sind, die den Nebenbedingungen (18) Rechnung tragen, und  $\delta N, \delta E_o$  und  $\delta E_s$  die Variationen nach den  $\delta n_\kappa^m$  bedeuten

$$\delta N = \sum_{\kappa} \sum_m \delta n_\kappa^m, \quad \delta E_o = \sum_{\kappa} \sum_m \varepsilon_\kappa \delta n_\kappa^m, \quad \delta E_s = \sum_{\kappa} \sum_m \varepsilon^m \delta n_\kappa^m. \quad (20)$$

Für die Variation  $\delta \ln W$  nach den  $\delta n_\kappa^m$  gilt nach (17)

$$\delta \ln W = \sum_{\kappa} \sum_m \ln \left( \frac{g_\kappa g^m}{n_\kappa^m} - \alpha \right) \delta n_\kappa^m, \quad (21)$$

dabei ist

$$\alpha = \left\{ \begin{array}{ll} -1 & \text{BE} \\ +1 & \text{FD} \\ 0 & \text{Bo.} \end{array} \right\} \quad (22)$$

Da Gl. (19) für willkürliche  $\delta n_\kappa^m$  gelten muß, folgt daraus

$$\bar{n}_\kappa^m = \frac{g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha} \quad * \quad (23)$$

Für  $\bar{n}_\kappa^m \ll g_\kappa g^m$  kann  $\alpha$  gegen die Exponentialfunktion vernachlässigt werden und es ist dann

$$e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} \gg 1, \quad (24)$$

\* Dasselbe Ergebnis läßt sich auch mittels der Darwin-Fowler-Methode erhalten.

so daß sich als gemeinsamer Grenzfall die Bo-Verteilung ergibt. — Im Fall der BE-Statistik erhält man für  $\nu$  die einschränkende Bedingung (wegen  $\bar{n}_\kappa^m \geq 0$ )

$$\nu_{\text{BE}} \leq \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m. \quad (25)$$

Das Gebiet der Einstein-Kondensation (vgl. Abschn. 11) ist gegeben durch

$$\nu_{\text{EK}} \approx (\mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m)_{\text{Min}}. \quad (26)$$

Aus den Gln. (8), (9), (10) und (12) ergibt sich

$$\bar{N}_\kappa = \sum_m \frac{g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha}, \quad \bar{N}^m = \sum_\kappa \frac{g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha} \quad (27)$$

und

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_\kappa \sum_m \frac{g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha}, \\ E_o &= \sum_\kappa \sum_m \frac{\varepsilon_\kappa g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha}, \quad E_s = \sum_\kappa \sum_m \frac{\varepsilon^m g_\kappa g^m}{e^{-\nu + \mu_o \varepsilon_\kappa + \mu_s \varepsilon^m} + \alpha}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Diese Gleichungen könnte man dazu verwenden, um die Lagrange-Parameter  $\nu$ ,  $\mu_o$  und  $\mu_s$  als Funktion der vorgegebenen Größen  $N$ ,  $E_o$  und  $E_s$  auszudrücken. — Für das Maximum  $\ln \bar{W}$  findet man durch Einsetzen von (23) in (17) und Umformung die Beziehungen

$$\ln \bar{W} = \left\{ \begin{array}{l} -\nu N + \mu_o E_o + \mu_s E_s \mp \sum_\kappa \sum_m g_\kappa g^m \ln (1 \mp e^{+\nu - \mu_o \varepsilon_\kappa - \mu_s \varepsilon^m}) \\ -\nu N + \mu_o E_o + \mu_s E_s + N \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{BE} \\ \text{FD} \\ \text{Bo.} \end{array} \quad (29)$$

#### 4. Äußere Parameter. Kraft und Arbeit

Im allgemeinen hängen die Energieeigenwerte  $\varepsilon_k$  bzw.  $\varepsilon^m$ , und damit auch  $\varepsilon_\kappa$ , von Parametern  $x_\alpha$  ab (z. B. Volumen und Magnetfeld), welche die äußeren Bedingungen, denen das System unterliegt, beschreiben

$$\varepsilon_\kappa = \varepsilon_\kappa(x_1, \dots, x_A), \quad \varepsilon^m = \varepsilon^m(x_1, \dots, x_A). \quad (30)$$

Damit wird die Gleichgewichtsverteilung  $\bar{n}_\kappa^m$  eine Funktion der Größen

$$\nu, \mu_o, \mu_s, x_1, \dots, x_A \quad (31a)$$

bzw. nach (28)

$$N, \mu_o, \mu_s, x_1, \dots, x_A \quad (31b)$$

oder

$$N, E_o, E_s, x_1, \dots, x_A. \quad (31c)$$

Dasselbe gilt für die aus  $\bar{n}_\kappa^m$  abgeleiteten Größen  $\bar{N}_\kappa$ ,  $\bar{N}^m$  und  $\ln \bar{W}$ .

Die auf das Bahn- bzw. Spinsystem vermöge der äußeren Parameter  $x_\alpha$  wirkenden *Kräfte*  $X_{o\alpha}$  bzw.  $X_{s\alpha}$  sind gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} X_{o\alpha} &= \sum_{\kappa} \sum_m \bar{n}_{\kappa}^m \frac{\partial \varepsilon_{\kappa}}{\partial x_{\alpha}} = \sum_{\kappa} \bar{N}_{\kappa} \frac{\partial \varepsilon_{\kappa}}{\partial x_{\alpha}} \\ X_{s\alpha} &= \sum_{\kappa} \sum_m \bar{n}_{\kappa}^m \frac{\partial \varepsilon^m}{\partial x_{\alpha}} = \sum_m \bar{N}^m \frac{\partial \varepsilon^m}{\partial x_{\alpha}} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Diese Kräfte sind im allgemeinen von *allen* Variablen (31a), resp. (31b) oder (31c) abhängig.

Die dem Bahn- bzw. Spinsystem bei einer Veränderung der äußeren Parameter zugeführte *Arbeit* ist

$$\left. \begin{aligned} DA_o &= \sum_{\kappa} X_{o\alpha} dx_{\alpha} = \sum_{\kappa} \bar{N}_{\kappa} d\varepsilon_{\kappa} \\ DA_s &= \sum_m X_{s\alpha} dx_{\alpha} = \sum_m \bar{N}^m d\varepsilon^m \end{aligned} \right\} \star \quad (33)$$

Führt man durch eine Veränderung der Größen (31) das Bahn- und Spinsystem von einem Gleichgewichtszustand in einen benachbarten Gleichgewichtszustand über, so sind die *Energieänderungen* nach (12) gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} dE_o &= \sum_{\kappa} \bar{N}_{\kappa} d\varepsilon_{\kappa} + \sum_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} d\bar{N}_{\kappa} \\ dE_s &= \sum_m \bar{N}^m d\varepsilon^m + \sum_m \varepsilon^m d\bar{N}^m \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Dabei sind also die  $\varepsilon_{\kappa}$ ,  $\varepsilon^m$  nach (30) von den  $x_{\alpha}$  und die  $\bar{N}_{\kappa}$ ,  $\bar{N}^m$  von den Größen (31) abhängig.

## 5. Wärme und Entropie

Für ein materiell abgeschlossenes System mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur lauten die beiden Hauptsätze der Thermodynamik

$$dE_o = DA_o + DQ_o, \quad dE_s = DA_s + DQ_s \quad (35)$$

$$dS = \frac{DQ_o}{T_o} + \frac{DQ_s}{T_s}. \quad (36)$$

Während die beiden Gl. (35) die Formulierung des 1. Hauptsatzes für das Bahn- bzw. Spinsystem darstellen und in Analogie zu den Carathéodoryschen Überlegungen als Definitionsgleichungen der dem Bahn- bzw. Spinsystem bei nichtadiabatischen Prozessen zugeführten *Wärmemengen*  $DQ_o$  bzw.  $DQ_s$  anzusehen sind, kann der 2. Hauptsatz im allgemeinen\*\* für das Bahn- und Spinsystem *nicht* getrennt formuliert werden, d.h. die Summanden in (36) sind einzeln keine totalen Differentiale, wohl aber ihre Summe. *Es gibt also im allgemeinen keine Bahn- bzw. Spin-entropie\*\*.* Eine genauere Begründung und Analyse dieser Thermodyna-

\* Im Sinn der Theorie der Pfaffschen Formen bezeichnen wir die infinitesimale Arbeit mit  $DA_o$  bzw.  $DA_s$ .

\*\* Lediglich im Rahmen der Bo-Näherung existiert eine Bahn- und Spinentropie [vgl. Gl. (52)].

mik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur erfolgt in (II)<sup>8</sup>.

Die Hauptsätze eines *offenen Systems*, bei dem die Masse bzw. die Teilchenzahl veränderlich ist, erhält man wie üblich<sup>9</sup>, indem man die Gl. (35) und (36) bezogen auf die Masseneinheiten — als welche wir die Teilchenmasse wählen — anschreibt

$$de_o = Da_o + Dq_o, \quad de_s = Da_s + Dq_s, \quad (37)$$

$$ds = \frac{Dq_o}{T_o} + \frac{Dq_s}{T_s} \quad (38)$$

und vermöge der Beziehungen

$$E_o = Ne_o, \quad E_s = Ne_s, \quad S = Ns^*, \dots DQ_o = NDq_o, \quad DQ_s = NDq_s \quad (39)$$

eine mögliche Veränderlichkeit von  $N$  berücksichtigt:

$$dE_o = DA_o + DQ_o + h_o dN, \quad dE_s = DA_s + DQ_s + h_s dN, \quad (40)$$

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{DQ_o}{T_o} + \frac{DQ_s}{T_s} + s dN \\ &- \frac{dE_o - DA_o}{T_o} + \frac{dE_s - DA_s}{T_s} + \left( s - \frac{h_o}{T_o} - \frac{h_s}{T_s} \right) dN. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Dabei ist die Gestalt der Größen  $h_o$  bzw.  $h_s$  davon abhängig, ob in den Formeln für die Arbeiten die Kräfte  $X_{o\alpha}$  bzw.  $X_{s\alpha}$  oder die Parameter  $x_\alpha$  Quantitätsgrößen sind [vgl. Gl. (60) bis (62)]. Der Koeffizient von  $dN$

$$s - \frac{h_o}{T_o} - \frac{h_s}{T_s} \quad (42)$$

stellt eine Erweiterung der von PLANCK eingeführten „charakteristischen Funktion“  $\varphi$  dar<sup>\*\*</sup>.

Durch Vergleich der statistischen Gesetze mit den thermodynamischen Formeln (40) und (41) ist es möglich, wie in der normalen Theorie einheitlicher Temperatur, die thermodynamischen Größen mit den statistischen zu verknüpfen.

\* Die Additivität der Entropie von Systemen mit gleicher Bahn- bzw. Spintemperatur wird in (II) bewiesen.

\*\* In der Thermodynamik einheitlicher Temperatur besteht zwischen  $\varphi$  und dem chemischen oder Gibbsschen Potential  $g$  die Beziehung  $g = -\varphi T$ . Für ein System mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur ist jedoch die Bildung einer solchen Größe  $g$  nicht sinnvoll.

<sup>8</sup> FICK, E.: (II) I. c.

<sup>9</sup> TOLHOEK, T.A., u. S.R. DE GROOT: Physica, Haag **18**, 780 (1952).

Vermöge des 1. Hauptsatzes (40) für das Bahn- und Spinsystem gelangt man, falls man (33) und (34) berücksichtigt, zur statistischen Bedeutung der dem Bahn- bzw. Spinsystem zugeführten Wärmemenge

$$\left. \begin{aligned} DQ_o &= \sum_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} d\bar{N}_{\kappa} - h_o dN \\ DQ_s &= \sum_m \varepsilon^m d\bar{N}^m - h_s dN. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Das Boltzmannsche Prinzip, das wegen der Additivität von  $S$  (vgl. Fußnote \* auf S. 417) und der Multiplikativität der Wahrscheinlichkeit [vgl. (15)] auch bei Systemen mit Bahn- und Spintemperatur gewährleistet ist, erlaubt eine thermodynamische Interpretation der Lagrange-Parameter  $\nu$ ,  $\mu_o$  und  $\mu_s$ . Für die Differenz von  $\ln \bar{W}$  zweier benachbarter Gleichgewichtszustände [auf Grund von Änderungen der Größen (31)] erhält man nach (29)

$$\left. \begin{aligned} d \ln \bar{W} &= \sum_{\kappa} \sum_m \ln \left( \frac{g_{\kappa} g^m}{\bar{n}_{\kappa}^m} - \alpha \right) d\bar{n}_{\kappa}^m = \sum_{\kappa} \sum_m (-\nu + \mu_o \varepsilon_{\kappa} + \mu_s \varepsilon^m) d\bar{n}_{\kappa}^m \\ &= -\nu dN + \mu_o (dE_o - DA_o) + \mu_s (dE_s - DA_s). \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Verknüpft man diese statistische Beziehung mit dem thermodynamischen 2. Hauptsatz (41) vermöge  $dS = k d \ln \bar{W}$ , so findet man den folgenden Zusammenhang der Parameter  $\mu_o$ ,  $\mu_s$  und  $\nu$  mit den absoluten Temperaturen  $T_o$  und  $T_s$  und der „charakteristischen Funktion“ (42)

$$\left. \begin{aligned} \mu_o &= \frac{1}{k T_o}, & \mu_s &= \frac{1}{k T_s}, \\ \nu &= \frac{1}{k} \left( \frac{h_o}{T_o} + \frac{h_s}{T_s} - s \right). \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Im folgenden werden wir zum Teil die Größen  $\mu_o$ ,  $\mu_s$  und  $\nu$  als zweckmäßige Abkürzungen für die rechten Seiten der vorstehenden Gleichungen beibehalten.

Führt man die Beziehungen (45) in die Gln. (23) und (27) ein, so sieht man, daß nicht nur die Anzahl  $\bar{n}_{\kappa}^m$  der Teilchen im Energieintervall  $\varepsilon_{\kappa}^m$ , sondern auch die Gesamtzahl  $\bar{N}_{\kappa}$  der Teilchen im Bahn-Intervall  $\varepsilon_{\kappa}$  und ebenso die Gesamtzahl  $\bar{N}^m$  der Teilchen im Spin-Intervall  $\varepsilon^m$  im allgemeinen von *beiden* Temperaturen  $T_o$  und  $T_s$  abhängen. Desgleichen ist im allgemeinen sowohl die Bahnenergie  $E_o$  als auch die Spinenergie  $E_s$  des Gases eine Funktion der Bahn- und Spintemperatur. Um die tatsächliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen, ist es jedoch notwendig an Stelle der Größe  $\nu$  die Gesamtteilchenzahl  $N$  vermöge der ersten Gl. (28) einzuführen. Diese Elimination von  $\nu$  bewirkt, daß speziell im

Rahmen der Boltzmannschen Näherung das Bahnsystem nur von der Bahntemperatur und das Spinsystem nur von der Spintemperatur abhängt [vgl. Gl. (48) bis (50)], während jedoch im allgemeinen Fall eines Bose- oder Fermi-Gases diese Trennung nicht möglich ist. Dieser Sachverhalt soll in den folgenden Abschnitten untersucht werden.

## 6. Zustandsgleichungen im Gebiet der Boltzmannschen Näherung

Führt man für das Bahn- bzw. Spinsystem die *Zustandssummen*

$$Z_o(T_o, x_\alpha) = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\mu_o \varepsilon_{\kappa}(x_\alpha)}, \quad Z_s(T_s, x_\alpha) = \sum_m g^m e^{-\mu_s \varepsilon^m(x_\alpha)} \quad (46)$$

ein, so lautet im Rahmen der Bo-Näherung nach Gl. (28) der Zusammenhang zwischen  $N$  und  $\nu_{Bo}$

$$N = e^{\nu_{Bo}} Z_o Z_s, \quad (47)$$

so daß man erhält

$$\left. \begin{aligned} E_o(N, T_o, x_\alpha) &= -N \left( \frac{\partial \ln Z_o}{\partial \mu_o} \right)_{\varepsilon_{\kappa}} \\ E_s(N, T_s, x_\alpha) &= -N \left( \frac{\partial \ln Z_s}{\partial \mu_s} \right)_{\varepsilon^m} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Bo}), \quad (48)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{N}_{\kappa}(N, T_o, x_\alpha) &= -\frac{N}{\mu_o} \left( \frac{\partial \ln Z_o}{\partial \varepsilon_{\kappa}} \right)_{\mu_o} \\ \bar{N}^m(N, T_s, x_\alpha) &= -\frac{N}{\mu_s} \left( \frac{\partial \ln Z_s}{\partial \varepsilon^m} \right)_{\mu_s} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Bo}), \quad (49)$$

$$\left. \begin{aligned} X_{o\alpha}(N, T_o, x_\alpha) &= -\frac{N}{\mu_o} \left( \frac{\partial \ln Z_o}{\partial x_\alpha} \right)_{\mu_o} \\ X_{s\alpha}(N, T_s, x_\alpha) &= -\frac{N}{\mu_s} \left( \frac{\partial \ln Z_s}{\partial x_\alpha} \right)_{\mu_s} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Bo}). \quad (50)$$

Für die maximale Wahrscheinlichkeit ergibt sich in diesem Fall

$$\ln \bar{W}(N, T_o, T_s, x_\alpha) = N \ln Z_o + \mu_o E_o + N \ln Z_s + \mu_s E_s - N \ln N + N \quad (\text{Bo}). \quad (51)$$

Während im allgemeinen eine Einführung einer Bahn- und Spinentropie nicht möglich ist, existiert jedoch im Rahmen der Bo-Näherung eine Entropie sowohl für das Bahn- als auch für das Spinsystem

$$\left. \begin{aligned} S_o &= N \ln Z_o + \mu_o E_o + \text{const} \\ S_s &= N \ln Z_s + \mu_s E_s + \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Bo}). \quad (52)$$

Diese Aufteilung von (51) ist jedoch nur sinnvoll, falls man ein Bo-Gas mit fester Teilchenzahl oder ein Bo-System mit lokalisierten Teilchen betrachtet, bei dem die Division durch  $N!$  nicht nötig ist und daher die beiden letzten Glieder von (51) nicht auftreten.

## 7. Zustandsgleichungen eines Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Gases

Während im Rahmen der Bo-Näherung die Elimination von  $\nu$  aus Gl. (28) bzw. (47) ohne spezielle Kenntnis der Hamilton-Operatoren  $b_0$  und  $b_s$  durchgeführt werden konnte, ist dies im allgemeinen Fall eines BE- bzw. FD-Gases nicht mehr möglich. Wir wollen daher im folgenden insbesondere Teilchen gleicher Masse  $m_t$  und gleichen Spins  $\mathfrak{s}$  betrachten, die sich in einem Volumen  $V$  befinden, in dem ein statisches, homogenes Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  wirksam ist, so daß für  $b_0$  gilt

$$b_0 = \frac{1}{2m_t} \left( p - \frac{q}{c} \mathfrak{A} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \text{rot } \mathfrak{A} = \mathfrak{H} \quad (\text{Ladung } q \geq 0). \quad (53)$$

Um jedoch zu möglichst einfachen Verhältnissen zu gelangen, werde in dieser Arbeit die Wirkung des Magnetfeldes auf die Bahnbewegung der (geladenen) Teilchen *nicht* berücksichtigt, so daß wir statt (53) den einfacheren Ausdruck

$$b_0 = \frac{p^2}{2m_t} = - \frac{\hbar^2}{2m_t} \Delta \quad (54)$$

verwenden. Während klassisch die Ausdrücke (53) und (54) zur gleichen Dichte der Energieniveaus führen, liefert (53) nach der Quantentheorie den Landauschen Diamagnetismus freier Teilchen<sup>10</sup>, weil das kontinuierliche Energiespektrum der freien Teilchen durch (53) teilweise diskret wird. Die Untersuchung dieses Diamagnetismus bei einem Gas mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur soll in einer späteren Arbeit erfolgen. — Die Eigenwerte von (54) für einen kubischen Kasten der Länge  $L$  sind bekanntlich durch

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_t L^2} k^2 \quad \text{mit} \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (k_y > 0, \text{ ganz}) \quad (55)$$

gegeben und die Anzahl der Energieniveaus in einem Intervall  $\varkappa$  zwischen  $k$  und  $k + dk$  beträgt damit

$$dg_\varkappa = \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{2m_t}{\hbar^2 \pi^2}}^3 V \sqrt{\varepsilon_\varkappa} d\varepsilon_\varkappa, \quad (56)$$

wobei diese Gleichung unabhängig von der speziellen Gestalt des Kastens ( $V = L^3$ ) gilt.

Der Spin-Hamilton-Operator  $b_s$  der Teilchen ergibt sich als Energie eines Dipols im Magnetfeld

$$\text{mit} \quad b_s = -\gamma (\mathfrak{s} \mathfrak{H}) \quad (57)$$

$$\gamma = g \frac{\mu}{\hbar} \quad (\geq 0) \quad (58)$$

<sup>10</sup> Vgl. z.B. BETHE-SOMMERFELD: Handbuch der Physik (GEIGER-SCHEEL), Bd. 24/2, S. 477. WILSON, A.H.: Theory of Metals, S. 160. Cambridge 1954.

( $g$  = Anomaliefaktor,  $\mu$  = Bohrsches bzw. Kernmagneton,  $\gamma_{\text{el}} \approx -2 \cdot 10^{-7}$  c.g.s.,  $|\gamma_{\text{Kerne}}| \approx 10^4$  c.g.s.). Für die diskreten Niveaus von  $b_s$  gilt

$$g^m = 1, \quad \epsilon^m = -m \gamma \hbar H \quad (m = +s, \dots, -s). \quad (59)$$

Die Energieeigenwerte hängen im vorliegenden Fall von den Parametern

$$x_1 = V, \quad x_2 = H \quad (60)$$

ab und die Kräfte lauten

$$\left. \begin{aligned} X_{o1} &= -p \text{ (Druck)}, & X_{o2} &= 0, \\ X_{s1} &= 0, & X_{s2} &= -M \text{ (Magnetisierung)}. \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Für die allgemeinere Form (53) des Bahn-Hamilton-Operators wäre  $X_{o2}$  nicht Null, sondern gleich der Magnetisierung des Landauschen Diamagnetismus („Bahn-Magnetisierung“ im Gegensatz zu  $X_{s2}$ , der Magnetisierung herrührend vom Spinsystem). — Die Größen  $\hbar_o$  bzw.  $\hbar_s$  in den Gln. (40) bis (43) und (45) stellen nunmehr die (mittlere) Bahn-Enthalpie bzw. die (mittlere) Spin-Energie pro Teilchen dar

$$\hbar_o = e_o + p v, \quad \hbar_s = e_s. \quad (62)$$

Die Zustandsgleichungen des entarteten Gases ergeben sich aus den Gln. (28) und (32), indem man die Summe über  $\kappa$  durch eine Integration über das Kontinuum (56) ersetzt

$$1 = \left(\frac{T_o}{T_e}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_m f' \left( v + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right), \quad (63)$$

$$E_o = \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} N k T_o \left(\frac{T_o}{T_e}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_m f \left( v + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right), \quad (64)$$

$$E_s = -MH = -N \gamma \hbar H \left(\frac{T_o}{T_e}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_m m f' \left( v + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right), \quad (65)$$

woraus man  $E_o = E_o(N, T_o, T_s, V, H)$  und  $E_s = E_s(N, T_o, T_s, V, H)$  erhält, indem man aus Gl. (63)  $v = v(N, T_o, T_s, V, H)$  berechnet und in die Gln. (64) und (65) einsetzt. Die Größe

$$T_e = \frac{2 \hbar^2 \pi}{m_i k} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (66)$$

ist die aus der üblichen Theorie entarteter Gase bekannte sog. „Entartungstemperatur“. Für die Funktion

$$f(t^m) = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-t^m} + \alpha} \quad (67)$$

\* Wir machen — wie üblich — die untere Integrationsgrenze zu Null, d.h. der tiefste Bahnenergieeigenwert  $\epsilon_0$  wird durch Null ersetzt.

mit

$$t^m = v + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \quad \text{und} \quad x = \frac{\varepsilon_{\kappa}}{k T_o}, \quad (68)$$

die ebenfalls bereits in der gewöhnlichen Theorie der Gasentartung auftritt, gilt die Entwicklung

$$f(t) = -\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\alpha)^k}{k^{\frac{3}{2}}} e^{kt} \quad \text{für} \quad t \leq 0, \quad (69)$$

speziell also

$$f(t) \approx e^t \quad \text{für} \quad e^t \ll 1. \quad (70)$$

Für  $t=0$  werden  $f$  und  $f'$  gerade durch die Riemannsche  $\zeta$ -Funktion dargestellt

$$\left. \begin{aligned} f_{\text{BE}}(0) &= \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,341, & f_{\text{FD}}(0) &= (1 - 2^{-\frac{3}{2}}) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 0,8668, \\ f'_{\text{BE}}(0) &= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612, & f'_{\text{FD}}(0) &= (1 - 2^{-\frac{1}{2}}) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 0,7651. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Im Fall der FD-Statistik ( $\alpha=1$ ) besteht ferner die Entwicklung

$$f_{\text{FD}}(t) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} t^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} t^{-2} \dots \right] \quad \text{für} \quad t \gg 1, \quad (72)$$

während in der BE-Statistik ( $\alpha=-1$ ) die Konvergenz der Integrale nur für

$$t_{\text{BE}}^m = v_{\text{BE}} + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \leq 0 \quad (73)$$

gewährleistet ist. Diese Bedingung ist mit (25) äquivalent und bringt daher die Unmöglichkeit negativer Besetzungszahlen zum Ausdruck.

Unter der Bedingung  $s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll 1$  lassen sich  $f$  und  $f'$  nach TAYLOR an der Stelle  $v$  entwickeln und die Zustandsgleichungen (63) bis (65) nehmen dann die einfachere Form

$$\left. \begin{aligned} 1 &= \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} (2s+1) f'(v) \\ E_o &= \frac{3}{2} N k T_o \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} (2s+1) f(v) \\ E_s &= - \frac{N(\gamma \hbar H)^2}{k T_s} \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(2s+1)s(s+1)}{3} f''(v). \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

an.

## 8. Wärmekapazitäten

Längs irgendeines Weges im Zustandsraum eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur lassen sich vier Wärmekapazitäten definieren

$$\left. \begin{aligned} C_o^o &= \frac{DQ_o}{dT_o}, & C_s^o &= \frac{DQ_o}{dT_s}, \\ C_o^s &= \frac{DQ_s}{dT_o}, & C_s^s &= \frac{DQ_s}{dT_s}. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Nach dem 1. Hauptsatz ergibt sich insbesondere

$$\left. \begin{aligned} (C_o^o)_{T_s, N, x_\alpha} &= \left( \frac{\partial E_o}{\partial T_o} \right)_{T_s, N, x_\alpha}, & (C_s^o)_{T_o, N, x_\alpha} &= \left( \frac{\partial E_o}{\partial T_s} \right)_{T_o, N, x_\alpha} \\ (C_o^s)_{T_s, N, x_\alpha} &= \left( \frac{\partial E_s}{\partial T_o} \right)_{T_s, N, x_\alpha}, & (C_s^s)_{T_o, N, x_\alpha} &= \left( \frac{\partial E_s}{\partial T_s} \right)_{T_o, N, x_\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

so daß man für das FD- bzw. BE-Gas nach Gl. (64) und (65) erhält

$$\left. \begin{aligned} (C_o^o)_{T_s, N, V, H} &= \frac{5}{2} \frac{E_o}{T_o} + \frac{3}{2} N k T_o \left( \frac{\partial v}{\partial T_o} \right)_{T_s, N, V, H} \\ (C_s^o)_{T_o, N, V, H} &= \frac{3}{2} T_o \left[ \frac{E_s}{T_s^2} + N k \left( \frac{\partial v}{\partial T_s} \right)_{T_o, N, V, H} \right] \\ (C_o^s)_{T_s, N, V, H} &= \frac{3}{2} \frac{E_s}{T_o} - N \gamma \hbar H \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\partial v}{\partial T_o} \right)_{T_s, N, V, H} \sum_m m f''(l^m) \\ (C_s^s)_{T_o, N, V, H} &= -N \gamma \hbar H \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ &\quad \times \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T_s} \right)_{T_o, N, V, H} \sum_m m f''(l^m) - \frac{\gamma \hbar H}{k T_s^2} \sum_m m^2 f''(l^m) \right] \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Durch Differentiation von Gl. (63) ergibt sich

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T_o} \right)_{T_s, N, V, H} = - \frac{3 T_o^{\frac{3}{2}}}{2 T_o^{\frac{3}{2}} \sum_m f''(l^m)}, \quad \left( \frac{\partial v}{\partial T_s} \right)_{T_o, N, V, H} = \frac{\gamma \hbar H \sum_m m f''(l^m)}{k T_s^2 \sum_m f''(l^m)}, \quad (78)$$

so daß die Beziehung

$$T_s^2 (C_s^o)_{T_o, N, V, H} = T_o^2 (C_o^s)_{T_s, N, V, H} \quad (77a)$$

gilt, welche auf Grund der Thermodynamik eines Systems mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur (II) unabhängig von den speziellen Zustandsgleichungen (63) bis (65) allgemeine Gültigkeit besitzt. Im Spezialfall der Bo-Näherung ist

$$(C_s^o)_{T_o, N, V, H}^{\text{Bo}} = (C_o^s)_{T_s, N, V, H}^{\text{Bo}} = 0. \quad (79)$$

## 9. Gültigkeitsbereich der Boltzmannschen Näherung.

### Schwache Gasentartung

Die Bedingung für die Boltzmannsche Näherung (24) lautet nach den Annahmen des Abschnitts 7

$$\exp(v_{\text{Bo}} + s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right|) \ll 1, \quad (80)$$

die nach Gl. (63) und (70) in der Gestalt

$$\left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1 + \Im g \frac{s \gamma \hbar H}{k T_s} \cdot \text{Erg} \frac{\gamma \hbar H}{2 k T_s}}{1 + \Im g s \frac{\gamma \hbar H}{2 k T_s}} \gg 1 \quad (81)$$

geschrieben werden kann. Da der 2. Quotient für  $\left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| = 0$  bis  $\infty$  lediglich vom Wert  $2s + 1$  auf 1 abfällt, ist der Gültigkeitsbereich der Bo-Statistik bei niedrigen Werten des Spins  $s$  durch

$$\left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1, \quad T_s \text{ beliebig} \geq 0 \quad (\text{Bo}) \quad (81a)$$

gegeben.

Für die Zustandssummen (46) ergibt die Auswertung nach Gl. (56) und (59)

$$Z_o(T_o, V) = \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{3}{2}} N, \quad Z_s(T_s, H) = \frac{\text{Sin} \frac{(2s+1) \gamma \hbar H}{2k T_s}}{\text{Sin} \frac{\gamma \hbar H}{2k T_s}} \quad (82)$$

und damit nach (48) und (50)

$$\left. \begin{aligned} E_o^{\text{Bo}} &= \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} N k T_o, \\ E_s^{\text{Bo}} &= -MH = -\frac{N \gamma \hbar H}{2} \left[ (2s+1) \text{Ctg} \frac{(2s+1) \gamma \hbar H}{2k T_s} - \text{Ctg} \frac{\gamma \hbar H}{2k T_s} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Für  $s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll 1$  folgt hieraus das Curie-Gesetz [vgl. Gl. (74)]

$$E_s^{\text{Bo}} = -MH = -\frac{s(s+1)}{3} \frac{N(\gamma \hbar H)^2}{k T_s}. \quad (83a)$$

Im Grenzfall der Boltzmann-Statistik erhält man also im Bahnsystem die Zustandsgleichung eines idealen, einatomigen Gases und im Spinsystem die Langevin-Brillouinsche Zustandsgleichung des Paramagnetismus, wobei jedoch im Bahnsystem die Bahntemperatur  $T_o$  und im Spinsystem die Spintemperatur  $T_s$  vorkommt. Dieser einfache Sachverhalt gilt aber nur in der Boltzmannschen Näherung.

Zur Bestimmung der Zustandsgleichung eines *schwach entarteten FD- oder BE-Gases* muß man in (69) wenigstens das erste Korrektionsglied berücksichtigen, womit man aus Gl. (63) bis (65) erhält

$$\left. \begin{aligned} E_o &= \frac{3}{2} p V = E_o^{\text{Bo}} \left[ 1 + \frac{\alpha}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{T_e}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \text{Ctg} \frac{(2s+1) \gamma \hbar H}{2k T_s} \cdot \text{Ctg} \frac{\gamma \hbar H}{2k T_s} \right] \\ E_s &= -MH \\ &= E_s^{\text{Bo}} \left[ 1 + \frac{\alpha}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{T_e}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{(2s+1) \text{Ctg} \frac{(2s+1) \gamma \hbar H}{2k T_s} - \text{Ctg} \frac{\gamma \hbar H}{2k T_s}}{(2s+1) \text{Ctg} \frac{(2s+1) \gamma \hbar H}{2k T_s} - \text{Ctg} \frac{\gamma \hbar H}{2k T_s}} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

so daß nunmehr sowohl  $E_o$  als auch  $E_s$  von *beiden* Temperaturen  $T_o$  und  $T_s$  abhängen.

### 10. Diskussion des Fermi-Dirac-Gases mit $s = \frac{1}{2}$

Um die wesentlichen Merkmale eines entarteten FD-Gases mit Bahn- und Spintemperatur in einfacher Weise erkennen zu können, beschränken wir uns in der folgenden Diskussion auf den Fall  $s = \frac{1}{2}$ , der im Elektronengas seine Realisierung findet.

Das Problem besteht in der Elimination von  $\nu$  aus Gl. (63) bis (65). Dazu werden für  $f$  die Näherungen (70) und (72) benützt, da diese Grenzfälle bereits die wesentlichen Eigenschaften des FD-Gases liefern. Die

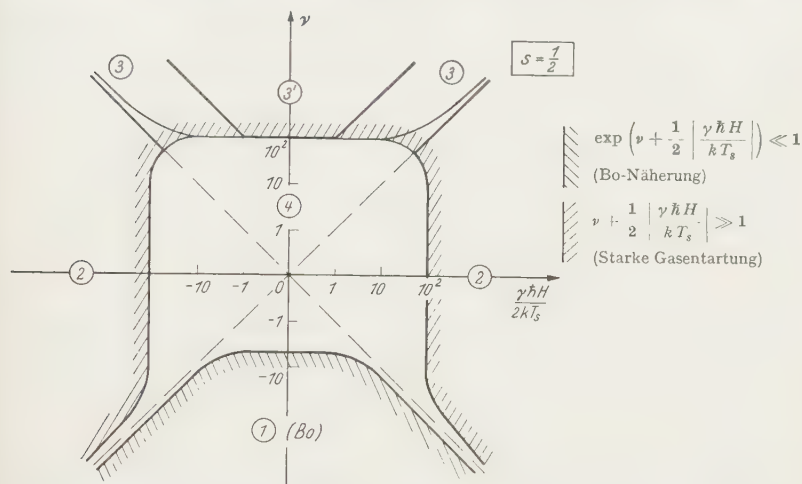


Fig. 2. Ungefähre Gültigkeitsbereiche der Näherungen für die Zustandsgleichungen. Die „wesentlich-größer“-Zeichen sind durch einen Faktor  $10^4$  berücksichtigt. Gewählter Maßstab:

$$\text{Ordinate } \nu = \begin{cases} \log \nu & \text{für } 1 \leq \nu \\ \nu & -1 \leq \nu \leq 1 \\ -\log(-\nu) & \nu \leq -1 \end{cases}$$

(Analog für die Abszisse). In gewöhnlichem Maßstab wären alle Kurven gerade Linien

Gültigkeitsbereiche hierfür sind in der Fig. 2 als Funktion von  $\nu$  und  $\frac{\gamma \hbar H}{2kT_s}$  eingezeichnet. Dabei sind für  $\frac{\gamma \hbar H}{2kT_s}$  sowohl positive als auch negative Werte zugelassen, da einerseits  $\gamma \geq 0$  sein kann und andererseits auch  $T_s$  nicht auf positive Werte beschränkt zu sein braucht, weil bekanntlich jedes System, dessen Energieeigenwerte nach oben beschränkt sind — das Spinsystem ist gerade ein solches — *negative Temperaturen*<sup>11</sup> besitzen kann. Die negativen Temperaturen, welche sich bei  $\pm \infty$  (nicht bei  $0^\circ \text{K}$ ) an die positive Temperaturskala anschließen, entsprechen einer überwiegenden Besetzung der oberen Spinenergieniveaus. Die Bahntemperatur  $T_0$  hingegen ist natürlich stets positiv.

<sup>11</sup> RAMSEY, N.: l. c.

Der in Fig. 2 mit (1) bezeichnete Bereich entspricht der im vorigen Abschnitt besprochenen Bo-Näherung. Ein *stark entartetes FD-Gas* liegt hingegen in den Bereichen (2) und (3) vor, die durch die Bedingung

$$\nu + \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg 1 \quad (85)$$

gekennzeichnet sind. Damit kann in den Gln. (63) bis (65) mindestens einer der beiden Summanden durch die Entwicklung (72) ersetzt werden.

Im Bereich (2) ist neben (85) auch noch die Ungleichung

$$\nu^{(2)} - \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \lesssim 0 \quad (86)$$

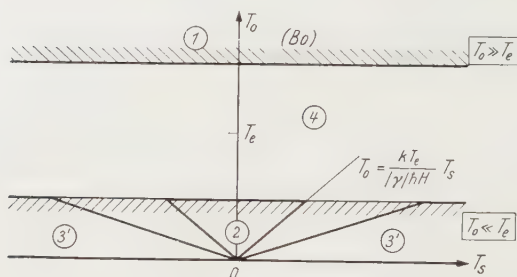


Fig. 3. Die Gültigkeitsbereiche der Näherungen für  $E_o$  und  $E_s$  im  $T_o, T_s$ -Diagramm

erfüllt, so daß nach Gl. (70) bis (72)

$$f\left(\nu^{(2)} + \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \right) \gg f\left(\nu^{(2)} - \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \right)$$

(und entsprechend für  $f'$ ) gilt. Die Gln. (63) bis (65) lauten damit

$$\left. \begin{aligned} \nu^{(2)} + \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| &= \frac{T_e}{T_o} \left( \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \\ E_o^{(2)} &= \frac{3}{5} \left( \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} N k T_e \\ E_s^{(2)} &= - \frac{N |\gamma| \hbar H}{2} \frac{T_s}{|T_s|} \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Ihr Gültigkeitsbereich wird abgegrenzt durch

$$\left| \frac{k T_s}{\gamma \hbar H} \right| \lesssim \frac{T_o}{T_e} \ll 1 \quad (\text{Bereich 2}) \quad (88)$$

(vgl. Fig. 3).

Im Bereich (3) kommt zur Bedingung (85) noch die weitere Forderung

$$\nu^{(3)} - \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg 1 \quad (89)$$

hinzu. Da die Elimination von  $\nu$  aus den Gln. (63) bis (65) auch noch in dieser Näherung zu ziemlich komplizierten Ausdrücken führt, wollen wir uns auf die Umgebung der  $\nu$ -Achse

$$\nu^{(3')} \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \quad (90)$$

beschränken, so daß man erhält

$$\nu^{(3')} + \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \approx \nu^{(3')} - \frac{1}{2} \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \approx \nu^{(3')} \gg 1. \quad (91)$$

Diesen Teil des Bereiches (3) bezeichnen wir mit (3'). In ihm gilt

$$\left. \begin{aligned} \nu^{(3')} &= \frac{T_e}{T_o} \left( \frac{3}{8} \frac{\pi}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \\ E_o^{(3')} &= \frac{3}{5} \left( \frac{3}{8} \frac{\pi}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} N k T_e = 2^{-\frac{5}{2}} E_o^{(2)} \\ E_s^{(3')} &= -\frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N(\gamma \hbar H)^2}{k T_e} \frac{T_o}{T_s} \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

Damit erhält man eine Suszeptibilität, die proportional dem Verhältnis von Bahn- zu Spintemperatur wird<sup>12</sup>

$$\chi^{(3')} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N \gamma^2 \hbar^2}{k T_e} \frac{T_o}{T_s}. \quad (93)$$

Im Fall der Gleichheit von Bahn- und Spintemperatur ergibt sich hieraus der bekannte temperaturabhängige Paramagnetismus der Leitungselektronen. — In Temperaturen ausgedrückt lautet der Gültigkeitsbereich von (92) und (93)

$$\frac{T_o}{T_e} \ll 1 \quad \text{und} \quad \frac{T_o}{T_e} \ll 2 \left| \frac{\hbar T_s}{\gamma \hbar H} \right| \quad (\text{Bereich } 3') \quad (94)$$

(vgl. Fig. 3).

Der Bereich (4) stellt das Übergangsgebiet vom Boltzmannschen Grenzfall (1) zu den FD-entarteten Gebieten (2) und (3) dar. Eine einfache analytische Beschreibung ist in diesem Gebiet nicht möglich. In den Formeln (84) besitzen wir Näherungen, die in der Umgebung des Bo-Gebietes gelten (schwache Entartung).

In den Fig. 4–9 sind die Bahn- und Spinenergie, sowie ihre Ableitungen nach  $T_o$  und  $T_s$ , d.h. die Wärmekapazitäten  $C_o^o$ ,  $C_s^o$ ,  $C_s^s$  und  $C_o^s$  bei konstantem  $V$  und  $H$  [vgl. Gl. (77)] als Funktion der Bahn- und Spintemperatur wiedergegeben. Der Abfall der Bahnenergie in Fig. 4 entspricht

<sup>12</sup> VAN VLECK: l. c.

dem Übergang vom Gebiet (2) in das Gebiet (3') und ist dadurch gegeben, daß die stark entartete FD-Besetzung von einem Spinniveau auf beide

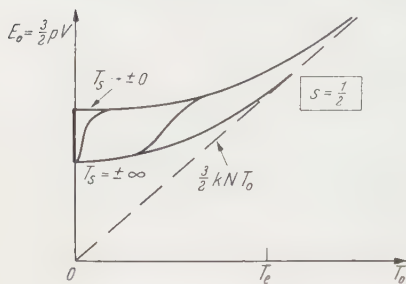


Fig. 4. Die Bahnenergie  $E_0$  als Funktion von  $T_0$ . Spintemperatur  $T_s (\geq 0)$  als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

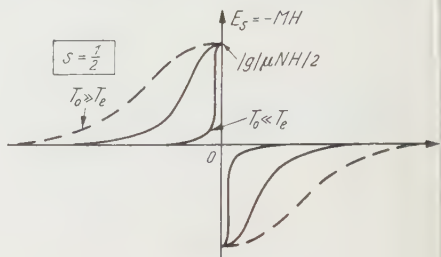


Fig. 7. Spinenergie  $E_s$  als Funktion der Spintemperatur  $T_s$ . Bahntemperatur  $T_0$  als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

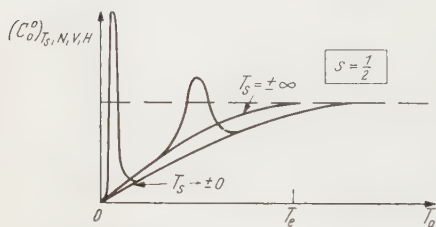


Fig. 5. Die Wärmekapazität  $(C_0^0)_{T_s, N, V, H}$  in (prinzipieller) Abhängigkeit von  $T_0$ . Spintemperatur als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

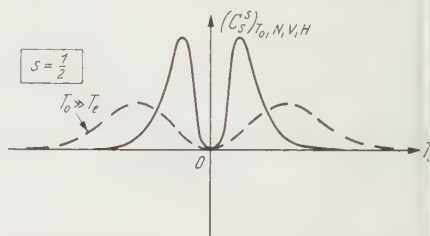


Fig. 8. Die Wärmekapazität  $(C_s^s)_{T_0, N, V, H}$  in (prinzipieller) Abhängigkeit von  $T_s$ . Bahntemperatur als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

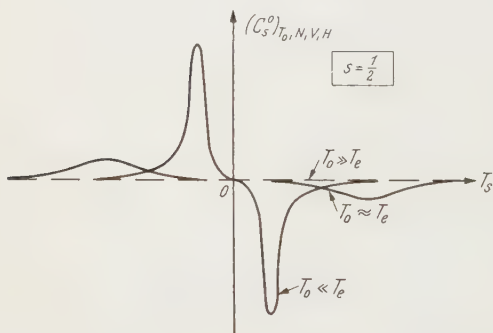


Fig. 6. Die Wärmekapazität  $(C_0^0)_{T_0, N, V, H}$  in (prinzipieller) Abhängigkeit von  $T_s$ . Bahntemperatur als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

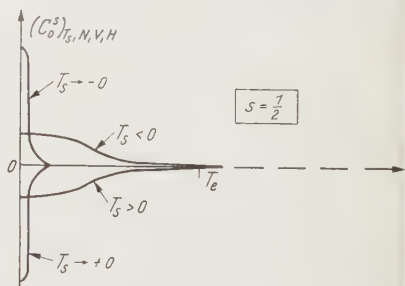


Fig. 9. Die Wärmekapazität  $(C_s^s)_{T_s, N, V, H}$  in (prinzipieller) Abhängigkeit von  $T_0$ . Spintemperatur als Parameter. Gestrichelt: Bo-Näherung

Spinniveaus übergreift. Bei gegebener Bahntemperatur  $T_0$  nimmt die Bahnenergie  $E_0$  mit abnehmender Spintemperatur  $|T_s|$  zu. Der Abfall der Kurven  $T_s = \text{const}$  in Fig. 4 äußert sich in der Wärmekapazität

$(C_o^s)_{T_s, N, V, H}$  in einem Maximum (Fig. 5). Aus den Fig. 6 und 7 erkennt man, daß die gemischten Ableitungen  $C_s^s$  und  $C_o^s$  — die im Bo-Fall verschwinden — im Gebiet der Gasentartung  $T_o \ll T_e$  von Null verschieden werden. Die Fig. 7 zeigt, daß aus dem Spinparamagnetismus ( $M > 0$ ) für  $T_s < 0$  wird. Je kleiner die Bahntemperatur  $T_o$  ist, um so geringer wird der Betrag der Magnetisierung (mit Ausnahme  $T_s = 0$ ). In diesem Zusammenhang sei noch einmal erwähnt, daß die positive  $T_s$ -Achse mit der negativen Achse physikalisch nicht bei  $T_s = 0$  sondern bei  $T_s = \pm \infty$  zusammenhängt und daher ein Durchgang durch  $T_s = 0$  nicht möglich ist.

Ein Fermi-Gas mit einem Spin  $s > \frac{1}{2}$  läßt sich in ähnlicher Weise behandeln wie das vorstehende Beispiel  $s = \frac{1}{2}$ . In den Gln. (63) bis (65) besteht dann die Summe an Stelle von 2 aus  $2s + 1$  (= gerade) Gliedern. Es ergeben sich verschiedene Fallunterscheidungen, je nachdem wieviele der  $2s + 1$  Spinniveaus eine entartete FD-Besetzung aufweisen. Die Bahnenergie  $E_c$  fällt damit in mehreren Stufen ab. Die Wärmekapazität  $(C_o^s)_{T_s, N, V, H}$  besitzt also  $2s$  Maxima.

## 11. Die Einstein-Kondensation eines Bose-Gases

Im Fall der BE-Statistik ist die Konvergenz der Integrale (67) nur unter der Bedingung (73) gewährleistet. Da diese Ungleichung für alle  $m$ -Werte erfüllt sein muß, ergibt sich die Forderung

$$\nu_{BE} + s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \leq 0 \quad (95)$$

(vgl. Fig. 10).

In der Umgebung der oberen Grenze der  $\nu$ -Werte beginnt die sog. Einstein-Kondensation für das BE-Gas

$$\nu_{EK} \approx -s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right|. \quad (96)$$

Die dazugehörige Bahntemperatur, die Kondensationstemperatur  $T_c$ , ergibt sich aus Gl. (63) zu

$$T_c = T_e \left[ \sum_{\sigma=0}^{2s} f' \left( -\sigma \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \right) \right]^{-\frac{1}{s}} \left( \sigma = s - m \frac{\gamma}{T_s} \left| \frac{T_s}{\gamma} \right| \right), \quad (97)$$

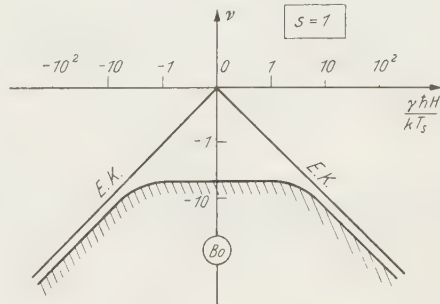


Fig. 10. Bose-Einstein-Gas mit  $s=1$ . EK = Einstein-Kondensationskurve. Das entartete BE-Gas liegt im dem Gebiet oberhalb des schraffierten Bo-Bereiches und unterhalb EK. Punkte oberhalb der Grenzkurve EK sind verboten. (Maßstab wie in Fig. 2)

die also von der Spintemperatur  $T_s$  und vom Magnetfeld  $H$  abhängig ist. Es gelten die Näherungen

$$T_c = T_e \cdot (2s + 1)^{-\frac{2}{3}} \cdot f'(0)^{-\frac{2}{3}} \quad \text{für} \quad 2s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll 1 \quad (97a)$$

und

$$T_c = T_e \cdot f'(0)^{-\frac{2}{3}} \quad \text{für} \quad \exp \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg 1. \quad (97b)$$

Für Temperaturen  $T_o < T_c$  ist es nach Gl. (63) nicht möglich einen  $\nu$ -Wert zu finden. Das Versagen dieser Formel beruht auf der Integralapproximation, die für die Summe über die Bahnenergieeigenwerte durchgeführt wurde. Diesen Fehler kann man dadurch wettmachen<sup>13</sup>, daß man die tiefsten Energiewerte, deren Besetzungszahlen im Gebiet der Einstein-Kondensation groß werden, bei der Integration wegläßt und einzeln berücksichtigt. Das wesentliche Verhalten des Einstein-Kondensats erhält man jedoch auch in guter Näherung, wenn man bei der Integration nach wie vor bei  $\varepsilon_\infty = 0$  beginnt und die niedrigsten Energieterme zusätzlich hinzufügt, d.h. an Stelle von Gl. (63) gilt

$$N = \sum_m \bar{n}_{\kappa=0}^m + \left( \frac{T_o}{T_e} \right)^{\frac{2}{3}} N \sum_m f' \left( \nu + m \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right). \quad (98)$$

Das Gebiet  $T_o > T_c$  ist dadurch charakterisiert, daß die Besetzungszahlen  $\bar{n}_{\kappa=0}^m$  des tiefsten Energieniveaus vernachlässigbar klein sind. Für  $T_o < T_c$  kann man in der zweiten Summe von (98) (aber nicht in der ersten) nach (96)  $\nu \approx -s \frac{\gamma \hbar H}{k T_s}$  setzen und findet daraus für die Gesamtzahl der Teilchen im tiefsten Bahnniveau

$$\bar{N}_{\kappa=0} = \sum_m \bar{n}_{\kappa=0}^m = N \left[ 1 - \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \text{für} \quad T_o < T_c, \quad (99)$$

woraus man die Auffüllung dieses Niveaus mit abnehmender Bahntemperatur  $T_o$  ersieht. Die Verteilung dieser Teilchen auf die  $(2s + 1)$  Spinniveaus ist (mit  $\varepsilon_{\kappa=0} = 0$ ) gegeben durch

$$\bar{n}_{\kappa=0}^m = \frac{g_0}{e^{-\tau + \sigma \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right|} - 1}, \quad (100)$$

mit der dem Betrag nach sehr kleinen Größe

$$\tau = \nu + s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right|. \quad (101)$$

Während für  $\left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg |\tau|$  praktisch nur das eine Niveau  $\sigma = 0$  besetzt ist

$$\bar{n}_{\kappa=0}^{\sigma=0} \gg \bar{n}_{\kappa=0}^{\sigma'} \quad (\sigma' = 1, \dots, 2s), \quad (102)$$

<sup>13</sup> LONDON, F.: Phys. Rev. **54**, 947 (1938).

sind für  $2s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll |\tau|$  die Besetzungszahlen für alle  $\sigma$  nahezu gleich

$$\bar{n}_{\kappa=0}^{\sigma=0} \approx \bar{n}_{\kappa=0}^{\sigma=1} \approx \dots \approx \bar{n}_{\kappa=0}^{\sigma=2s}. \quad (103)$$

Aus der Gl. (99) folgt in diesen Grenzfällen

$$\left. \begin{aligned} -\tau &\approx \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]} \quad \text{für} \quad \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg -\tau, \quad T_o < T_c \\ -\tau &\approx \frac{(2s+1)g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]} \quad \text{für} \quad 2s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll -\tau, \quad T_o < T_c, \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

woraus sich bei großer Teilchenzahl  $N$  ein  $\tau$  ergibt, das tatsächlich eine negative, dem Betrage nach kleine Größe ist. — Die Einstein-Kondensation findet also für

$$\left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]}, \quad T_o < T_c \quad (105)$$

im Energieniveau

$$\varepsilon_{\kappa=0}^{\sigma=0} = -s |\gamma| \hbar H \frac{T_s}{|T_s|} \quad (106)$$

statt, d.h. bei positiver Spintemperatur im tiefsten Spinniveau und bei negativer Spintemperatur im höchsten Spinniveau. Gilt andererseits

$$\left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll \left(1 + \frac{1}{2s}\right) \cdot \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]}, \quad T_o < T_c, \quad (107)$$

so verteilt sich das Einstein-Kondensat auf alle Spinniveaus nahezu gleichmäßig.

Die *Zustandsgleichungen* im Kondensationsgebiet  $T_o < T_c$  erhält man durch die entsprechende Erweiterung von Gl. (64) und (65) zu

$$\left. \begin{aligned} E_o &= \sum_m \bar{n}_0^m \varepsilon_0 + \frac{3}{2} N k T \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\sigma} f \left( -\sigma \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \right) \\ E_s &= \sum_m \bar{n}_0^m \varepsilon^m - N \gamma \hbar H \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\sigma} m f' \left( -\sigma \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \right). \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

Berücksichtigt man  $\varepsilon_0 = 0$ , so findet man für die Bahnenergie die Näherungen

$$\left. \begin{aligned} E_o &= \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} (2s+1) N k T_o \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} f(0) \quad \text{für} \quad 2s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \ll 1 \\ E_o &= \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} N k T_o \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} f(0) \quad \text{für} \quad e \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg 1 \end{aligned} \right\} T_o < T_c. \quad (109)$$

Für Bahntemperaturen  $T_o$  kleiner als die Kondensationstemperatur  $T_c$  nimmt also die Bahnenergie mit abnehmendem Betrag der Spintemperatur  $T_s$  ab. Für die Spinenergie erhält man bei  $T_o < T_c$  die Näherungen

$$\left. \begin{aligned}
 E_s &= -MH = -|\gamma| \hbar H N s \left[ 1 - \left( \frac{T_o}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \frac{T_s}{|T_s|}, \\
 \text{für } \frac{1}{2s} &\gg \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]} \\
 E_s &= -MH = |\gamma| \hbar H N s \frac{T_s}{|T_s|}, \\
 \text{für } e^{\left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right|} &\gg 1 \quad \text{und} \quad \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| \gg \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]} \\
 E_s &= -MH \approx 0, \\
 \text{für } 2s \left| \frac{\gamma \hbar H}{k T_s} \right| &\ll \frac{g_0}{N[1 - (T_o/T_c)^{\frac{3}{2}}]} \ll 1.
 \end{aligned} \right\} \quad (110)$$

Die beiden ersten Gleichungen beschreiben die Spinenergie, wenn die Einstein-Kondensation im tiefsten oder höchsten Spinniveau (je nach dem Vorzeichen von  $T_s$ ) stattfindet. Die dritte Gleichung stellt das selbstverständliche Ergebnis dar, daß die Spinenergie ungefähr verschwindet, wenn sich das Einstein-Kondensat nahezu gleichmäßig über alle Spinniveaus verteilt.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

## Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell\*

### I. Die Mathematische Theorie des Hamilton-Operators

Von

MARTIN KRETZSCHMAR\*\*

(Eingegangen am 28. Juli 1959)

The harmonic oscillator shell model with LS-coupling is studied from a group-theoretical point of view. Leaving aside for the moment the spin and isospin degrees of freedom the most general transformation group, which leaves the hamiltonian invariant, is determined to be the unitary group in  $3A$  dimensions ( $\mathbb{U}_{3A}$ ), where  $A$  is the nucleon number. The following chain of subgroups is considered:

$$\mathbb{U}_{3A} > \mathbb{U}_3 \times \mathbb{U}_A > \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathbb{U}_A > \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A.$$

( $\mathbb{U}_3$  resp.  $\mathbb{U}_A$  unitary group in 3 resp.  $A$  dimensions,  $\times$  means direct product,  $\mathfrak{D}_3^{(+)}$  rotation group in 3 dimensions,  $\mathfrak{S}_A$  group of all permutations of the  $A$  nucleons). The classification of the wavefunctions with respect to energy is equivalent to a classification according to irreducible representations of  $\mathbb{U}_{3A}$ . Therefore we can classify the wavefunctions in each energy level with respect to irreducible representations of  $\mathbb{U}_3$ ,  $\mathfrak{D}_3^{(+)}$  and  $\mathfrak{S}_A$  by studying the laws of decomposition of the irreducible representations of  $\mathbb{U}_{3A}$  into those of the subgroups. Such a classification is of physical importance in connection with the Elliot model. The last step going from  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathbb{U}_A$  to  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  leads in a natural way to the problem of center-of-mass motion and one obtains a clear separation of the totality of wavefunctions into "good" states and "spurious" states. The most appropriate mathematical tool to deal with this question is the theory of "inner plethysm".

#### A. Einleitung

In den folgenden Untersuchungen soll das Schalenmodell mit Oszillatorpotential und LS-Kopplung vom gruppentheoretischen Standpunkt aus betrachtet werden. Dieses Modell ist in neuerer Zeit von mehreren Autoren wieder eingehender diskutiert worden, vor allem im Zusammenhang mit Bemühungen, die auf eine Kollektivbewegung der

\* Herrn Prof. Dr. WOLFGANG KRULL, Bonn, zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Zur Zeit am Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley/Calif. An diesem Institut wurde die Arbeit zum Abschluß gebracht und das Manuskript fertiggestellt.

Kernmaterie hindeutenden Effekte im Rahmen eines Einteilchenmodells zu erklären<sup>1-5</sup>.

Der hohe Entartungsgrad der Energieniveaus im Oszillatorschalenmodell ermöglicht mannigfache Konfigurationsmischungen. ELLIOT<sup>1</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, daß die zur Deutung der Energieniveaus in leichten Kernen oberhalb der Massenzahl  $A = 16$  notwendigen Konfigurationsmischungen sehr ähnlich denen sind, die man bei einer Klassifizierung der Wellenfunktionen nach Darstellungen der 3-dimensionalen unitären Gruppe ( $U_3$ ) erhält. Überdies konnte er zeigen, daß die zu ein und derselben irreduziblen Darstellung der Gruppe  $U_3$  gehörigen Wellenfunktionen Termen von Rotationsbanden entsprechen, die man im Spektrum vieler Kerne beobachten kann. Wesentlich für die Möglichkeit einer solchen Deutung war die Darstellung der Wellenfunktionen mit Hilfe von einer (bzw. wenigen) „intrinsic wavefunctions“<sup>6</sup>.

ELLIOTS Verfahren zur Klassifizierung der Wellenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $U_3$  stützt sich auf die von RACAH<sup>7,8</sup> entwickelten Methoden. Man betrachtet nur eine einzige, nicht abgeschlossene Schale, in welcher die Wellenfunktion eines einzelnen Nukleons  $n$ -fach entartet sei (im Falle des 2. Oszillatorniveaus, in dem man  $s$ - und  $d$ -Funktionen hat, ist z.B.  $n = 1 + (2 \cdot 2 + 1) = 6$ ). Die Entartung ermöglicht dann innerhalb dieser Schale beliebige Transformationen der  $n$ -dimensionalen unitären Gruppe ( $U_n$ ). Hat man insgesamt  $f$  Nukleonen in dieser Schale, so verhalten sich die ortsabhängigen Anteile der Wellenfunktionen bei Transformationen der Gruppe  $U_n$  wie die Komponenten eines  $f$ -stufigen Tensors im  $n$ -dimensionalen Raum. Besitzen die ortsabhängigen Anteile eine bestimmte Symmetrie bei Permutationen der  $f$  Nukleonen, so ist diese gleichzeitig die Symmetrie des Tensors und diese wiederum legt die in Frage kommende irreduzible Darstellung der Gruppe  $U_n$  fest. Um nun zu der Klassifizierung der Wellenfunktionen nach Darstellungen von  $U_3$  zu gelangen, beschränkt man die Transformationen von  $U_n$  auf eine zu  $U_3$  isomorphe Untergruppe und untersucht, in welcher Weise die irreduziblen Darstellungen von  $U_n$  zerfallen.

<sup>1</sup> ELLIOT, J.P.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **245**, 128, 562 (1958).

<sup>2</sup> MOSZKOWSKI, S.A.: Phys. Rev. **110**, 403 (1958).

<sup>3</sup> TAMURA, T.: Phys. Rev. **111**, 859 (1958).

<sup>4</sup> WILDERMUTH, K., u. TH. KANELLOPOULOS: Nucl. Phys. **7**, 150 (1958); **9**, 437 (1958/59).

<sup>5</sup> BAYMAN, B.F., u. A. BOHR: Nucl. Phys. **9**, 596 (1958/59).

<sup>6</sup> Vgl. auch KURATH, D., u. L. PIČMAN: Nucl. Phys. **10**, 313 (1959).

<sup>7</sup> RACAH, G.: Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).

<sup>8</sup> RACAH, G.: Group Theory and Spectroscopy (unveröffentlichte Vorlesungsausarbeitung, Inst. f. Advanced Study, Princeton).

Dieses Verfahren läßt die Einführung der Gruppe  $\mathfrak{U}_3$  etwas willkürlich erscheinen und verschleiert den natürlichen Zusammenhang, der zwischen dem Oszillatorpotential und der Gruppe  $\mathfrak{U}_3$  besteht: Der Hamilton-Operator eines einzelnen harmonischen Oszillators ist nämlich invariant gegen Transformationen der Gruppe  $\mathfrak{U}_3$ , und diese über die gewöhnliche Drehinvarianz hinausgehende Symmetrie hat eine über die übliche Entartung hinausgehende, eine sog. „zufällige“ Entartung der Energieniveaus zur Folge<sup>9</sup>. In ähnlicher Weise ist der Hamilton-Operator des Schalenmodells mit Oszillatorpotential

$$H = \sum_{i=1}^A \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \vec{x}_i^2 \right)$$

gegen die unitäre Gruppe in  $3A$  Dimensionen ( $\mathfrak{U}_{3A}$ ) invariant, obwohl man auf den ersten Blick nur eine Invarianz gegen die Gruppe  $\mathfrak{D}_3 \times \mathfrak{S}_A$  erwarten würde, wo  $\mathfrak{D}_3$  die 3 dimensionale orthogonale Gruppe,  $\mathfrak{S}_A$  die Gruppe der Permutationen der  $A$  Nukleonen und  $\times$  die Bildung des direkten Produktes bedeutet. Wie im Fall des einzelnen Oszillators ist die hohe Symmetrie des Hamilton-Operators mit einer außergewöhnlich hohen Entartung der Energieniveaus verbunden. Diese wiederum macht das Auftreten von Konfigurationsmischungen möglich.

Auf diesen Sachverhalt werden wir im folgenden ein Verfahren zur Klassifizierung der Eigenfunktionen von  $H$  aufbauen. Es ist sehr nahelegend, zwischen die volle Symmetriegruppe  $\mathfrak{U}_{3A}$  und die physikalisch wichtige Gruppe  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  die Gruppe  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$  einzuschieben, also die Gruppenkette

$$\mathfrak{U}_{3A} > \mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A > \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{U}_A > \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$$

zu betrachten. Zunächst klassifizieren wir dann die Eigenfunktionen von  $H$  nach irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_{3A}$  und finden, daß diese Klassifizierung äquivalent mit der nach Energieeigenwerten  $E_\nu$  ist. Danach klassifizieren wir die Eigenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen der Zwischengruppe  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$ . Dies führt dazu, den Eigenfunktionen außer dem Energieeigenwert noch eine Quantenzahl  $\{q\}$  zuzuordnen, welche gleichzeitig eine bestimmte Darstellung von  $\mathfrak{U}_3$  und eine bestimmte Darstellung von  $\mathfrak{U}_A$  kennzeichnet.  $\{q\}$  ist äquivalent mit ELLIOTS Symbol  $(\lambda, \mu)$ . Schließlich klassifizieren wir die Eigenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  und ordnen ihnen dadurch bestimmte Drehimpulsquantenzahlen  $L$  und Symmetrieeigenschaften bei Permutationen der  $A$  Nukleonen zu. Die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind dann charakterisiert durch

<sup>9</sup> JAUCH, J.M., u. E.L. HILL: Phys. Rev. **57**, 641 (1940).

$E$ ,  $\{\varrho\}$ ,  $L$  und  $\{\alpha\}$ , wo  $\{\alpha\}$  das Symbol einer bestimmten Permutationssymmetrie ist. Das Problem besteht dann darin, herauszufinden, welche Werte bei gegebenem  $E$  die Quantenzahl  $\{\varrho\}$  durchläuft, und welche Werte von  $L$  und  $\{\alpha\}$  mit welcher Multiplizität bei gegebenem  $\{\varrho\}$  angenommen werden.

Dieses Klassifizierungsverfahren bietet den Vorteil, daß man keinen Bezug nimmt auf die Schalenstruktur des Kerns. (Denn die Einführung des Pauli-Prinzips stellt den allerletzten Schritt dar.) Man betrachtet nicht nur wie üblich eine einzelne nicht abgeschlossene Schale, sondern den ganzen Kern und behandelt alle Nukleonen gleichberechtigt. Die Klassifizierung der Eigenfunktionen und die Zuordnung der Quantenzahlen ist daher nicht nur für die Grundzustände, sondern auch für beliebige angeregte Konfigurationen möglich.

Bei der Durchführung des letzten Reduktionsschrittes, nämlich bei der Einschränkung von  $\mathcal{U}_A$  auf  $\mathfrak{S}_A$ , wird man in zwangloser Weise auf das Problem der Schwerpunktsbewegung geführt. Bekanntlich beschreibt der Hamilton-Operator  $H$  nicht nur die innere Bewegung des Kerns, sondern auch eine Oszillation des Gesamtkerns um den Koordinatenursprung [vgl. Gl. (3)]. Da die letztere physikalisch uninteressant ist, betrachtet man nur diejenigen Zustände als „physikalische“ Zustände, bei denen die Oszillation des Schwerpunkts um den Koordinatenursprung nicht angeregt ist (abgesehen von der Nullpunktsoszillation). Die übrigen bezeichnet man als „unphysikalische“ Zustände (spurious states)<sup>10,11</sup>. Es ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, Eigenfunktionen zu konstruieren, die 1. keine Beimischungen von „unphysikalischen“ Zuständen enthalten und 2. einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_A$  angehören. (Jedes für sich ist hingegen sehr einfach zu erreichen.)<sup>12,13</sup>. Das hier angegebene Klassifizierungsverfahren für die Eigenfunktionen liefert eine übersichtliche Einteilung der Eigenfunktionen in „physikalische“ und „unphysikalische“ Zustände und ermöglicht insbesondere festzustellen, welche Symmetrieeigenschaften bei Permutationen der Nukleonen und welche sonstigen Quantenzahlen die „physikalischen“ Zustände besitzen.

Der vorliegende erste Teil der Arbeit wird hauptsächlich mathematische Fragen, der zweite Teil hingegen einige physikalische

<sup>10</sup> ELLIOT, J. P., u. T. H. R. SKYRME: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **232**, 561 (1955).

<sup>11</sup> GARTENHAUS, S., u. C. SCHWARTZ: Phys. Rev. **108**, 482 (1957) und die dort zitierte Literatur.

<sup>12</sup> LUEDERS, G.: Unveröffentlichter Blaudruck des Max-Planck-Instituts für Physik, München.

<sup>13</sup> MOEBIUS, P.: Unveröffentlichter Blaudruck des Inst. f. Theoretische Physik d. Univ. Göttingen.

Anwendungen der hier entwickelten Methoden behandeln. In einem Anhang werden die für Teil I und II benötigten gruppentheoretischen Grundlagen kurz skizziert und Hinweise auf die Originalliteratur gegeben. Die Kenntnis des Anhangs wird im Hauptteil vorausgesetzt.

## B. Diskussion des Hamilton-Operators

Wir nehmen an, daß ein Kern mit  $A$  Nukleonen durch den Hamilton-Operator

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^A \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \vec{x}_i^2 \right) \quad (1)$$

bzw. bei translationsinvarianter Formulierung durch\*

$$H^{(i)} = \sum_{i=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_i - \frac{1}{A} \sum_{k=1}^A \vec{p}_k \right)^2 + \frac{\kappa}{2} \left( \vec{x}_i - \frac{1}{A} \sum_{k=1}^A \vec{x}_k \right)^2 \right\} \quad (2)$$

beschrieben werde. Hierin bedeuten  $\vec{x}_i$  bzw.  $\vec{p}_i$  den Koordinaten- bzw. Impulsoperator des  $i$ -ten Nukleons,  $m$  ist die Nukleonenmasse,  $\kappa$  mißt die Stärke des Oszillatorpotentials\*\*.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, beschränken wir uns in dieser Arbeit auf die Betrachtung des Schalenmodells mit Oszillatorpotential, nicht nur aus Gründen mathematischer Einfachheit, sondern vor allem wegen der „zufälligen“ Entartung der Energieniveaus, welche zu Konfigurationsmischungen Anlaß gibt. Von der Einführung zusätzlicher effektiver Zweikörperkräfte sehen wir an dieser Stelle ab. Während der Hamilton-Operator  $H^{(1)}$  ein System von  $A$  voneinander unabhängigen Nukleonen beschreibt, die durch harmonische Kräfte an den Koordinatenursprung gekoppelt sind, wird in (2) die Bewegung der Nukleonen auf den gemeinsamen Schwerpunkt und den Gesamtimpuls des Kerns bezogen. Man überzeugt sich leicht, daß sich  $H^{(1)}$  folgendermaßen zerlegen läßt:

$$H^{(1)} = \frac{1}{2mA} \left( \sum_{i=1}^A \vec{p}_i \right)^2 + \frac{\kappa A}{2} \left( \frac{1}{A} \sum_{i=1}^A \vec{x}_i \right)^2 + H^{(i)}. \quad (3)$$

$H^{(1)}$  beschreibt also eine harmonische Schwingung des Gesamtsystems um den Koordinatenursprung, welcher eine durch  $H^{(i)}$  beschriebene

\* Den Herren B. STECH und H. STEINWEDEL verdanke ich den Hinweis, daß  $H^{(i)}$  auch in der Weise geschrieben werden kann, daß die Bewegung des  $i$ -ten Nukleons auf Schwerpunkt und Gesamtimpuls der  $A-1$  übrigen Nukleonen bezogen ist:

$$H^{(i)} = \left( \frac{A-1}{A} \right)^2 \sum_{i=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_i - \frac{1}{A-1} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^A \vec{p}_k \right)^2 + \frac{\kappa}{2} \left( \vec{x}_i - \frac{1}{A-1} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^A \vec{x}_k \right)^2 \right\}.$$

\*\*  $\kappa$  wird im allgemeinen so festgelegt, daß die experimentell bestimmten Kernradien möglichst gut reproduziert werden. Vgl. hierzu etwa W. HEISENBERG u. W. MACKE: Theorie des Atomkerns. Göttingen 1951.

innere Bewegung des Kerns überlagert ist. Nur die letztere ist physikalisch von Interesse. Die Ersetzung der Oszillation des Gesamtkerns um den Koordinatenursprung durch eine reine Translationsbewegung, d.h. die Ersetzung von  $H^{(1)}$  durch

$$H^{(2)} = \frac{1}{2mA} \left( \sum_{i=1}^A \vec{p}_i \right)^2 + H^{(i)} \quad (4)$$

ergäbe eine physikalisch bessere Beschreibung des Sachverhalts, jedoch ist die zu  $H^{(2)}$  gehörige Schrödinger-Gleichung schwieriger zu lösen als die zu  $H^{(1)}$  gehörige, falls man das Pauli-Prinzip mit berücksichtigen will. Dies liegt daran, daß die exakte Berücksichtigung der Konstanz der Schwerpunktschwindigkeit eine Korrelation der Bewegung der  $A$  Nukleonen zur Folge hat, welche es schwierig macht, Wellenfunktionen mit bestimmten Symmetrieeigenschaften bei Permutationen der  $A$  Nukleonen zu konstruieren<sup>12,13</sup>. Man geht daher meist von dem Hamilton-Operator  $H^{(1)}$  aus, für welchen Eigenfunktionen mit bestimmten Permutationssymmetrien leicht zu konstruieren sind und nimmt den Nachteil in Kauf, daß sich unter den angeregten Zuständen des Systems „unphysikalische“ Zustände befinden, die aus einem „physikalischen“ Zustand\* niedrigerer Energie durch die Anregung einer Oszillation des Gesamtkerns um den Koordinatenursprung hervorgehen („spurious states“). Die Schwierigkeit besteht bei dieser Methode darin, einer Wellenfunktion bestimmter Permutationssymmetrie anzusehen, ob sie einem physikalischen Zustand des Kerns entspricht oder ob sie eine Linearkombination physikalischer und unphysikalischer Wellenfunktionen darstellt.

Wir werden im folgenden  $H^{(i)}$  und  $H^{(1)}$  nebeneinander behandeln und in Abschnitt DIV auf Grund der gruppentheoretischen Klassifizierung erkennen, in welcher Weise die Eigenfunktionen von  $H^{(1)}$  in physikalische und unphysikalische Funktionen zerfallen.

In diesem ersten Teil der Arbeit werden wir lediglich den ortsabhängigen Anteil der Wellenfunktionen betrachten und davon absehen, daß die Nukleonen auch noch Spin- und Isospinfreiheitsgrade besitzen. Letztere werden erstmals bei der Einführung des Pauli-Prinzips im zweiten Teil der Arbeit eine Rolle spielen.

Es erweist sich für das Folgende als zweckmäßig, die  $A$  Koordinaten- bzw. Impulsvektoren zu einem  $3A$ -dimensionalen Koordinatenvektor  $x_{\alpha i}$  bzw. Impulsvektor  $p_{\alpha i}$  zusammenzufassen ( $\alpha = 1, 2, 3$ ;  $i = 1, 2, \dots, A$ ). Ferner führen wir durch eine lineare kanonische Trans-

\* In einem „physikalischen“ Zustand ist abgesehen von der Nullpunktschwingung keine Oszillation des Schwerpunkts angeregt.

formation, bei welcher sich Koordinaten und Impulse in gleicher Weise transformieren, neue Koordinaten  $\xi_{\alpha k}$

$$x_{\alpha i} = \sum_{k=1}^A B_{ik} \xi_{\alpha k} \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (5a)$$

$$p_{\alpha i} = \sum_{k=1}^A B_{ik} \pi_{\alpha k} \quad (5b)$$

und Impulse  $\pi_{\alpha k}$  ein, unter denen die Schwerpunktskoordinate und der Gesamtimpuls des Kerns bzw. die dazu proportionalen Größen  $\xi_{\alpha A}$  und  $\pi_{\alpha A}$  explizit vorkommen.

$$\xi_{\alpha A} = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{i=1}^A x_{\alpha i} \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (6a)$$

$$\pi_{\alpha A} = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{i=1}^A p_{\alpha i} \quad (6b)$$

Damit die Transformation (5) kanonisch ist, muß  $(B^{-1})_{ik} = B_{ki}$  gelten, also  $B_{ik}$  eine orthogonale Matrix sein. Aus (6) und aus den Orthogonalitätsrelationen folgt

$$B_{iA} = \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{für alle } i = 1, 2, \dots, A \quad (7a)$$

$$\sum_{i=1}^A B_{ik} = \sqrt{A} \delta_{kA} \quad \text{für alle } k = 1, 2, \dots, A. \quad (7b)$$

Im übrigen ist  $B_{ik}$  eine beliebige orthogonale Matrix\*. In diesen Koordinaten nehmen  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  folgende Form an:

$$H^{(i)} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} \left( \frac{1}{2m} \pi_{\alpha i}^2 + \frac{\kappa}{2} \xi_{\alpha i}^2 \right) \quad (8)$$

$$H^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A \left( \frac{1}{2m} \pi_{\alpha i}^2 + \frac{\kappa}{2} \xi_{\alpha i}^2 \right). \quad (9)$$

Als nächstes führen wir Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Oszillatorquanten ein:

$$a_{\alpha k}^+ = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2\hbar}} \xi_{\alpha k} - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\varepsilon}} \pi_{\alpha k} \quad (\alpha = 1, 2, 3; \quad k = 1, 2, \dots, A). \quad (10a)$$

$$a_{\alpha k} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2\hbar}} \xi_{\alpha k} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\varepsilon}} \pi_{\alpha k} \quad (10b)$$

\* Die noch verbleibende Freiheit bei der Wahl von  $B_{ik}$  gestattet z.B., für die übrigen Koordinaten  $\xi_{\alpha i}$  ( $i = 1, 2, \dots, A-1$ ) „cluster“-Koordinaten im Sinne von WILDERMUTH und KANELLOPOULOS<sup>4</sup> einzuführen. Die Überlegungen dieser Arbeit zeigen dann, daß auch für das „cluster“-Modell die Klassifizierung der Wellenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3$  sinnvoll ist. Vgl. hierzu B. F. BAYMAN und A. BOHR<sup>5</sup>.

Darin ist  $\hbar$  die Plancksche Konstante, dividiert durch  $2\pi$ , und  $\varepsilon = \sqrt{\kappa m}$ . Für diese Operatoren gelten die Vertauschungsregeln

$$[a_{\alpha i}, a_{\beta k}] = [a_{\alpha i}^+, a_{\beta k}^+] = 0 \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3; \quad i, k = 1, 2, \dots, A. \quad (11a)$$

$$[a_{\alpha i}, a_{\beta k}^+] = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \quad (11b)$$

Setzen wir noch  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ , so nehmen mit diesen Operatoren  $H^{(i)}$  und  $H^{(1)}$  folgende Gestalt an:

$$H^{(i)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i} + \frac{3(A-1)}{2} \hbar \omega, \quad (12)$$

$$H^{(1)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i} + \frac{3A}{2} \hbar \omega. \quad (13)$$

Da die Nullpunktenergien für das folgende unwesentlich sind, denken wir uns in beiden Fällen die Energieskala so umnormiert, daß  $H^{(i)}$  und  $H^{(1)}$  gegeben sind durch

$$H^{(i)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i}, \quad (14)$$

$$H^{(1)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i}. \quad (15)$$

### C. Die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators

Die Formeln (14) und (15) lassen erkennen, daß die Hamiltonoperatoren  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  invariant sind gegen Transformationen der  $3(A-1)$ -dimensionalen bzw.  $3A$ -dimensionalen unitären Gruppe ( $\mathcal{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathcal{U}_{3A}$ )\*. Um dies explizit zu zeigen, definieren wir neue Operatoren  $b_{\alpha i}^+$  und  $b_{\alpha i}$  durch

$$b_{\alpha i}^+ = \sum_{\beta=1}^3 \sum_k U_{\alpha i, \beta k} a_{\beta k}^+, \quad b_{\alpha i} = \sum_{\beta=1}^3 \sum_k a_{\beta k} U_{\beta k, \alpha i}^+. \quad (16)$$

Die Indices  $i$  und  $k$  durchlaufen die Zahlen  $1, 2, \dots, A-1$  bzw.  $1, 2, \dots, A$ , je nachdem wir  $H^{(i)}$  oder  $H^{(1)}$  diskutieren.  $U_{\alpha i, \beta k}$  ist eine beliebige unitäre Matrix der Dimension  $3(A-1)$  bzw.  $3A$ . Die neuen Operatoren besitzen die Vertauschungsrelationen

$$[b_{\alpha i}, b_{\beta k}^+] = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik}, \quad [b_{\alpha i}, b_{\beta k}] = [b_{\alpha i}^+, b_{\beta k}^+] = 0 \quad (17)$$

\* Bereits J.M. JAUCH und E.L. HILL<sup>9</sup> haben gezeigt, daß der Hamilton-Operator eines einzelnen, 3dimensionalen harmonischen Oszillators gegen die 3dimensionale unitäre Gruppe  $\mathcal{U}_3$  invariant ist. Sie haben ferner den Zusammenhang der Gruppe  $\mathcal{U}_3$  mit der „zufälligen“ Entartung des harmonischen Oszillators sowie die Bedeutung dieser Gruppe in der klassischen Mechanik untersucht. G.A. BAKER jr.<sup>14</sup> hat ihre Resultate auf den  $n$ -dimensionalen harmonischen Oszillator verallgemeinert.

<sup>14</sup> BAKER jr., G.A.: Phys. Rev. **103**, 1119 (1956).

und für die Hamilton-Operatoren ergibt sich

$$H^{(i)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} b_{\alpha i}^+ b_{\alpha i}, \quad (18)$$

$$H^{(1)} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A a_{\alpha i}^+ a_{\alpha i} = \hbar \omega \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A b_{\alpha i}^+ b_{\alpha i}. \quad (19)$$

Der Hamilton-Operator ist also gegenüber Transformationen der Gruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$  invariant.

Wir betrachten nun die Gesamtheit der Eigenfunktionen, die zu einem festen Energieeigenwert  $E = \nu \cdot \hbar \omega$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ) gehören. Zum Eigenwert  $E = 0$  hat man nur eine einzige Eigenfunktion, welche wir kurz als Grundzustand bezeichnen werden.

$$\Phi_0(\xi_{11}, \dots, \xi_{3, (A-1)}) = \left( \frac{m \kappa}{(\pi \hbar)^2} \right)^{\frac{3(A-1)}{8}} e^{-\frac{\sqrt{m \kappa}}{2 \hbar} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{A-1} \xi_{\alpha i}^2}, \quad (20)$$

$$\Phi_0(\xi_{11}, \dots, \xi_{3, A}) = \left( \frac{m \kappa}{(\pi \hbar)^2} \right)^{\frac{3A}{8}} e^{-\frac{\sqrt{m \kappa}}{2 \hbar} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^A \xi_{\alpha i}^2}. \quad (21)$$

Dabei gehören (20) bzw. (21) zu  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$ . Alle andern Eigenfunktionen lassen sich aus dem Grundzustand durch ein- oder mehrmalige Anwendung der Operatoren  $a_{\alpha i}^+$  erzeugen. Zum Beispiel sind die Eigenfunktionen zur Energie  $E = \hbar \omega$  gegeben durch

$$\Phi_{\alpha i} = a_{\alpha i}^+ \Phi_0 \quad (\alpha = 1, 2, 3; \quad i = 1, 2, \dots, A-1 \text{ bzw. } A) \quad (22)$$

und allgemein die zur Energie  $E = \nu \cdot \hbar \omega$  durch

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\alpha_1 i_1, \alpha_2 i_2, \dots, \alpha_r i_r} &= N_{\alpha_1 i_1, \alpha_2 i_2, \dots, \alpha_r i_r} a_{\alpha_1 i_1}^+ a_{\alpha_2 i_2}^+ \dots a_{\alpha_r i_r}^+ \Phi_0 \\ (\alpha_k &= 1, 2, 3; \quad i_k = 1, 2, \dots, A-1 \text{ bzw. } A). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Konstante  $N_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  wird so bestimmt, daß  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  normiert ist. Wegen der Vertauschungsregeln (11) geht die Funktion  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  bei jeder Permutation der Indexpaare  $\alpha_k i_k$  in sich selbst über. Abgesehen von dieser Symmetrie sind die Funktionen (23) linear unabhängig. Man überlegt sich leicht, daß die Anzahl linear unabhängiger Funktionen (23) durch die Binomialkoeffizienten

$$d_{\{\nu\}} = \binom{3(A-1) + \nu - 1}{\nu} \quad \text{bzw.} \quad \binom{3A + \nu - 1}{\nu} \quad (24)$$

gegeben ist.

Da die Transformation (16) die Vertauschungsregeln (11) wie auch den Hamilton-Operator formal ungeändert läßt, bilden auch die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r} &= N_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r} b_{\alpha_1 i_1}^+ b_{\alpha_2 i_2}^+ \dots b_{\alpha_r i_r}^+ \Phi_0 \\ (\alpha_k &= 1, 2, 3; \quad i_k = 1, 2, \dots, A-1 \text{ bzw. } A) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

ein vollständiges System von Eigenfunktionen von  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  zur Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$ . Die Funktionen  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  und  $\Psi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  hängen durch eine lineare Transformation miteinander zusammen. Die Gesamtheit dieser linearen Transformationen bildet eine Darstellung der unitären Gruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$ , wenn man die Transformation (16) die genannte Gruppe durchlaufen läßt. Aus (23) und (25) ist unmittelbar ersichtlich, daß die Elemente der Darstellungsmatrix homogene Polynome  $r$ -ten Grades in den  $U_{\alpha_i, \beta_k}$  [vgl. (16)] sind, d.h. daß es sich um eine ganzrationale Darstellung  $r$ -ten Grades handelt. Wegen der Symmetrie der Funktionen  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  in den Indexpaaren  $\alpha_k i_k$  handelt es sich gerade um diejenige Darstellung, die im Tensorraum  $r$ -ter Stufe durch die symmetrischen Tensoren vermittelt wird\*. Dieser Darstellung ordnet man das Young-Diagramm  $\{r\}$  zu (vgl. den Anhang, Abschn. 1 und 3). Die Dimension der Darstellung ist ebenfalls durch (24) gegeben. Daraus, daß diese Darstellung irreduzibel ist und daß ihre Dimension gleich der Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$  ist, folgt, daß es zu  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  (abgesehen von Transformationen im Spin- und Isospinraum) keine größere Symmetriegruppe als  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$  geben kann. Fassen wir zusammen: Beim Übergang von  $a_{\alpha i}^-$  zu  $b_{\alpha i}^+$  mittels der unitären Transformation (16) transformieren sich die  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  wie die Komponenten eines  $r$ -stufigen symmetrischen Tensors im  $3(A-1)$ - bzw.  $3A$ -dimensionalen Raum. Hierdurch wird im Raum der Eigenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$  die Darstellung  $\mathfrak{U}_{3(A-1), \{r\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A, \{r\}}$  der unitären Gruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$  induziert, welche irreduzibel und von der Dimension  $d_{\{r\}}$  (vgl. (24)) ist. Die Diagonalisierung des Hamilton-Operators  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  ist daher einer Klassifizierung der Wellenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$  äquivalent.

## D. Die Reduktion der vollen Symmetriegruppe

### I. Allgemeines

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts versetzen uns in die Lage, die zu einem gegebenen Energieeigenwert  $E = r \cdot \hbar \omega$  gehörigen Eigenfunktionen weitergehend zu klassifizieren. Wenn  $\mathfrak{H}_1$  eine Untergruppe der vollen Symmetriegruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A}$  ist, so hat eine Beschränkung der Transformationen (16) auf die zu der Untergruppe  $\mathfrak{H}_1$  gehörigen Transformationen zur Folge, daß die Darstellungen  $\mathfrak{U}_{3(A-1), \{r\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A, \{r\}}$  der vollen Symmetriegruppe reduzibel werden. Es ist dann möglich, im Raum der Eigenfunktionen ein vollständiges Orthogonalsystem zu finden, dessen Funktionen gleichzeitig zu einer bestimmten Darstellung der vollen Symmetriegruppe und zu einer bestimmten

\* Die Normierung der Funktionen  $\Phi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  und  $\Psi_{\alpha_1 i_1, \dots, \alpha_r i_r}$  hat zur Folge, daß die Darstellungsmatrizen ihrerseits unitär werden.

Darstellung der Untergruppe  $\mathfrak{H}_1$  gehören. Die Klassifizierung der Eigenfunktionen kann noch weitergeführt werden, indem man eine ganze Kette von Untergruppen  $\mathfrak{H}_1 > \mathfrak{H}_2 > \dots > \mathfrak{H}_t$  betrachtet und das vollständige Orthogonalsystem im Raum der Eigenfunktionen so auswählt, daß jede zugehörige Funktion gleichzeitig zu je einer bestimmten Darstellung der vollen Symmetriegruppe und der Untergruppen  $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$  gehört.

Die Auswahl der Untergruppen  $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$  hat dabei von physikalischen Gesichtspunkten aus zu erfolgen. Wir sind von der Physik her vor allem an folgenden beiden Fragen interessiert:

1. Wie transformieren sich die zu gegebener Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$  gehörigen Eigenfunktionen bei einer Drehung des Kerns, d.h. bei einer Ersetzung  $x_{\alpha i} \rightarrow \sum_{\beta=1}^3 O_{\alpha\beta} x_{\beta i}, p_{\alpha i} \rightarrow \sum_{\beta=1}^3 O_{\alpha\beta} p_{\beta i}$ , wo  $O_{\alpha\beta}$  eine orthogonale Matrix mit der Determinante 1 ist\*?

2. Wie verhalten sich die Eigenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$  bei einer Permutation der Nukleonen, d.h. bei einer Ersetzung  $x_{\alpha i} \rightarrow \sum_{k=1}^A R_{ik} x_{\alpha k}, p_{\alpha i} \rightarrow \sum_{k=1}^A R_{ik} p_{\alpha k}$ , wo  $R_{ik}$  eine Permutationsmatrix ist (d.h. eine orthogonale Matrix, deren Matrixelemente entweder 0 oder 1 sind)?

In der Gruppenkette  $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$  sollte also jedenfalls die Gruppe der speziellen Transformationen  $U_{\alpha i, \beta k}$  der Form\*\*

$$U_{\alpha i, \beta k} = O_{\alpha\beta} R_{ik} \quad (26)$$

vorkommen, d.h. das direkte Produkt  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  der 3-dimensionalen Drehgruppe  $\mathfrak{D}_3^{(+)}$  mit der symmetrischen Gruppe  $\mathfrak{S}_A$ . Da kleinere Gruppen als  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  physikalisch nicht von Interesse sind, werden wir zur weiteren Klassifizierung der Eigenfunktionen irgendwelche Gruppen benutzen, die zwischen  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  und der vollen Symmetriegruppe liegen. Die Gl. (26) legt es nahe, als solche Zwischengruppe die Gruppe  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$  in Betracht zu ziehen, welche aus allen Matrizen der Form

$$U_{\alpha i, \beta k} = U_{\alpha\beta} U_{ik} \quad (27)$$

\* Da die Bestimmung der Parität von Oszillatoreigenfunktionen trivial ist  $[(-1)^r$  für Funktionen zur Energie  $r\hbar\omega]$ , beschränken wir uns hier auf die eigentliche orthogonale Gruppe, d.h. die Drehgruppe.

\*\* (26) gilt nur für den Fall des Hamilton-Operators  $H^{(1)}$ . Im Falle von  $H^{(i)}$  hat man die  $R_{ik}$  durch die Matrizen einer  $(A-1)$ -dimensionalen orthogonalen Darstellung von  $\mathfrak{S}_A$  zu ersetzen [vgl. Formel (44)]. Für Einzelheiten vgl. Abschnitt D IV.

besteht, wo  $U_{\alpha\beta}$  und  $U_{ik}$  beliebige 3-dimensionale und  $(A-1)$ - bzw.  $A$ -dimensionale unitäre Matrizen sind. Wir kommen so bei der Diskussion des Hamilton-Operators  $H^{(i)}$  zur Betrachtung der Gruppenkette\*

$$\mathfrak{U}_{3(A-1)} \supset \mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1} \supset \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{U}_{A-1} \supset \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A \quad (28)$$

bzw. bei der Diskussion von  $H^{(1)}$  zu der Gruppenkette

$$\mathfrak{U}_{3A} \supset \mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A \supset \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{U}_A \supset \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A. \quad (29)$$

In beiden Fällen führt der erste Reduktionsschritt zur Klassifizierung der Eigenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $\mathfrak{U}_3$ \*\*\*, der zweite Reduktionsschritt zur Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen und schließlich der dritte und letzte Reduktionsschritt zur Bestimmung des Symmetriecharakters (des räumlichen Anteils) der (Gesamt-)Wellenfunktion\*\*\*.

Wir besprechen nun der Reihe nach die drei Reduktionsschritte:

## II. Die Reduktion von $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$ auf $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$ (bzw. $\mathfrak{U}_{3A-1}$ auf $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$ )

Wir haben hier die Frage zu beantworten, in welcher Weise bei diesem Reduktionsschritt die Darstellung  $\mathfrak{U}_{3(A-1),\{r\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A,\{r\}}$  in irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$  zerfällt. Diese Frage ist ein Spezialfall der allgemeineren Frage nach dem Zerfall der Darstellung  $\mathfrak{U}_{3(A-1),\{e\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A,\{e\}}$ , wo  $\{e\}$  ein ganz beliebiges Young-Diagramm ist. Das allgemeine Problem wurde von H. WEYL<sup>15</sup> behandelt. Bevor wir das Resultat angeben, noch ein Wort über die irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$ . Eine jede solche Darstellung ist direktes Produkt einer irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{U}_{3,\{e\}}$  mit einer irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{U}_{A-1,\{e'\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{A,\{e'\}}$ ,

\* Natürlich könnte man diese Gruppenketten noch verfeinern. Zum Beispiel könnte man von der Beziehung  $\mathfrak{U}_{A-1} \supset \mathfrak{D}_{A-1} \supset \mathfrak{S}_A$  bzw.  $\mathfrak{U}_A \supset \mathfrak{D}_A \supset \mathfrak{S}_A$ , wo  $\mathfrak{D}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{D}_A$  die volle orthogonale Gruppe in  $A-1$  bzw.  $A$  Dimensionen ist, Gebrauch machen und so weitere Quantenzahlen zur Charakterisierung der Eigenfunktionen erhalten. Da jedoch hierbei keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte auftreten und wir an dieser Stelle auch die physikalische Bedeutung der Gruppe  $\mathfrak{D}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{D}_A$  nicht untersuchen wollen, begnügen wir uns mit der Diskussion der Ketten (28) und (29).

\*\* Eigentlich führt dieser Schritt zur Klassifizierung nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$ , jedoch kann mit jeder Darstellung von  $\mathfrak{U}_3$  immer nur eine ganz bestimmte Darstellung von  $\mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_A$  gekoppelt werden, so daß die Angabe der Darstellung von  $\mathfrak{U}_3$  genügt (vgl. Abschnitt D IV).

\*\*\* Bei dem von ELLIOT<sup>1</sup> verwandten Klassifizierungsverfahren ist die Bestimmung der Permutationssymmetrie der Wellenfunktion der erste Schritt, die Klassifizierung nach Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3$  der zweite und die Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen der dritte Schritt.

<sup>15</sup> WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig 1931.

wobei  $\{\varrho'\}$  und  $\{\varrho''\}$  irgendwelche Young-Diagramme sind (mit  $r'$  und  $r''$  Kästchen). Das Diagramm  $\{\varrho'\}$  hat höchstens 3, das Diagramm  $\{\varrho''\}$  höchstens  $A-1$  bzw.  $A$  Zeilen. WEYLS Resultat ist dieses<sup>\*</sup>:

$$\mathfrak{U}_{3(A-1),\{r\}} = \sum_{\{\varrho\}} \mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}} \times \mathfrak{U}_{A-1,\{\varrho\}} \quad (30)$$

$$\mathfrak{U}_{3A,\{r\}} = \sum_{\{\varrho\}} \mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}} \times \mathfrak{U}_{A,\{\varrho\}}. \quad (31)$$

Die Summe ist hierbei eine direkte Summe und läuft, falls  $A-1 \geq 3$  bzw.  $A \geq 3$ , über alle Young-Diagramme mit  $r$  Kästchen und höchstens 3 Zeilen. Es treten also alle Darstellungen  $r$ -ten Grades von  $\mathfrak{U}_3$ , aber nur ein Teil der Darstellungen  $r$ -ten Grades von  $\mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_A$  auf. (Falls  $A-1 \leq 2$  bzw.  $A \leq 2$ , summiert man über alle  $\{\varrho\}$  mit höchstens  $A-1$  bzw.  $A$  Zeilen. Es treten dann alle Darstellungen  $r$ -ten Grades von  $\mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_A$ , aber nicht alle von  $\mathfrak{U}_3$  auf.) Die zusammengehörigen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3$  und  $\mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_A$  sind durch dasselbe Young-Diagramm  $\{\varrho\}$  charakterisiert.

Für die Eigenfunktionen des betrachteten Hamilton-Operators bedeutet unser Resultat: Im Raum der Eigenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar\omega$  kann man ein Orthogonalsystem so finden, daß die in diesem Raum induzierte Darstellung von  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$  in irreduzible Darstellungen zerfällt. Jede Funktion des Orthogonalsystems gehört zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}} \times \mathfrak{U}_{A-1,\{\varrho\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}} \times \mathfrak{U}_{A,\{\varrho\}}$  und man kann ihr in eindeutiger Weise das Symbol  $\{\varrho\}$  als eine diesen Sachverhalt ausdrückende „Quantenzahl“ zuordnen<sup>\*\*</sup>. Da bei genügend großem  $A$  (d.h.  $A-1 \geq 3$  bzw.  $A \geq 3$ ) alle Darstellungen  $r$ -ten Grades von  $\mathfrak{U}_3$  vorkommen, kann man diese Zuordnung in etwas ungenauere Ausdrucksweise als eine „Klassifizierung nach irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3$ “ bezeichnen.

### III. Die Reduktion von $\mathfrak{U}_3$ auf $\mathfrak{D}_3^{(+)}$

In diesem Abschnitt haben wir herauszufinden, in welcher Weise eine gegebene irreduzible Darstellung  $\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}}$  in Darstellungen  $\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)}$

<sup>\*</sup> H. WEYL<sup>15</sup>, Kapitel V, § 12. Dieses Resultat ist in Formel (12.7) mit (12.9) enthalten. Bei der Niederschrift unserer Formeln (30) und (31) haben wir noch berücksichtigt, daß in dem Kronecker-Produkt  $\mathfrak{S}_{r,\{\varrho'\}} \times \mathfrak{S}_{r,\{\varrho''\}}$  zweier Darstellungen der symmetrischen Gruppe  $\mathfrak{S}_r$  die Darstellung  $\mathfrak{S}_{r,\{r\}}$  entweder gar nicht oder genau einmal vorkommt, je nachdem  $\{\varrho'\} \neq \{\varrho''\}$  oder  $\{\varrho'\} = \{\varrho''\}$ . Ein so einfaches Resultat wie (30) oder (31) erhält man nur für die Darstellung  $\mathfrak{U}_{3(A-1),\{r\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3A,\{r\}}$ . In allen anderen Fällen sind die zusammengehörigen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_3$  und  $\mathfrak{U}_{A-1}$  bzw.  $\mathfrak{U}_A$  durch im allgemeinen verschiedene Young-Diagramme charakterisiert.

<sup>\*\*</sup> Das Symbol  $\{\varrho\} = \{r_1, r_2, r_3\}$  hängt mit dem von ELLIOT<sup>1</sup> benutzten Symbol  $(\lambda, \mu)$  folgendermaßen zusammen:  $\lambda = r_1 - r_2$ ,  $\mu = r_2 - r_3$ .

zerfällt, wenn wir  $\mathfrak{U}_3$  auf  $\mathfrak{L}_3^{(+)}$  beschränken. Dabei bedeutet  $\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)}$  die zum Drehimpuls  $L$  gehörige irreduzible Darstellung von  $\mathfrak{D}_3^{(+)}$ , welche von der Dimension  $2L+1$  ist. ELLIOT<sup>1</sup> hat diese Frage bereits beantwortet, indem er von den einfachsten Darstellungen  $\mathfrak{U}_{3,\{1\}}$ ,  $\mathfrak{U}_{3,\{2\}}$ ,  $\mathfrak{U}_{3,\{1^2\}}$ ,  $\mathfrak{U}_{3,\{3\}}$ , ... aus zu immer komplizierteren aufsteigend die allgemeine Reduktionsregel erschloß\*. Wir wollen hier im Gegensatz zu diesem Verfahren noch einen direkten Beweis für die Zerlegung einer allgemeinen Darstellung  $\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}}$  angeben. Wir haben hierzu lediglich zwei von LITTLEWOOD<sup>17</sup> angegebene Formeln für die Zerlegung von  $\mathfrak{U}_{n,\{\varrho\}}$  nach Darstellungen von  $\mathfrak{D}_n^{(+)}$  auf den Fall  $n=3$  zu spezialisieren. Aus einem von LITTLEWOOD formulierten Theorem\*\* folgt zunächst die Zerlegung

$$\mathfrak{U}_{3,\{r\}} = \sum_{i=0}^{\left\langle \frac{r}{2} \right\rangle} \mathfrak{D}_{3,r-2i}^{(+)} \quad (32)$$

wobei das Summenzeichen eine direkte Summe bedeutet und  $\left\langle \frac{r}{2} \right\rangle$  definiert ist durch

$$\left\langle \frac{r}{2} \right\rangle = \begin{cases} \frac{r}{2} & \text{für } r \text{ gerade} \\ \frac{r-1}{2} & \text{für } r \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (33)$$

Im allgemeinen Fall  $\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}}$  mit  $\{\varrho\} = \{r_1, r_2, r_3\}$  setzen wir

$$\lambda = r_1 - r_2 \quad \mu = r_2 - r_3 \quad (34)$$

und können dann unter Benutzung von (32) die Aussage einer anderen Formel von LITTLEWOOD\*\*\* so formulieren†:

$$\mathfrak{U}_{3,\{\varrho\}} = \left( \sum_{i=0}^{\left\langle \frac{\lambda}{2} \right\rangle} \mathfrak{D}_{3,\lambda-2i}^{(+)} \times \left( \sum_{k=0}^{\left\langle \frac{\mu}{2} \right\rangle} \mathfrak{D}_{3,\mu-2k}^{(+)} - \sum_{i=0}^{\left\langle \frac{\lambda-1}{2} \right\rangle} \mathfrak{D}_{3,\lambda-1-2i}^{(+)} \times \left( \sum_{k=0}^{\left\langle \frac{\mu-1}{2} \right\rangle} \mathfrak{D}_{3,\mu-1-2k}^{(+)} \right) \right) \right) \quad (35)$$

\* Bereits F.D. MURNAGHAN<sup>16</sup> hat bemerkt, daß das Resultat sehr übersichtlich wird, wenn man die Darstellungen  $\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)}$  in gewissen Serien anordnet.

\*\* LITTLEWOOD<sup>17</sup>, Kap. XI, § 9, Theorem II, S. 240.

\*\*\* Diese Formel ist als erste Formel auf S. 295 im Appendix zu LITTLEWOODS Buch<sup>17</sup> angegeben.

† Genaugenommen sollte man hier statt der Darstellungen Charaktere schreiben, um dem Minuszeichen auf der rechten Seite einen Sinn zu geben.

<sup>16</sup> MURNAGHAN, F.D.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **38**, 973 (1952).

<sup>17</sup> LITTLEWOOD, D.E.: The Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups, 2. Aufl. Oxford 1950.

Der Satz von CLEBSCH und GORDAN ergibt, daß

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_{3, \lambda-2i}^{(+)} \times \mathfrak{D}_{3, \mu-2k}^{(+)} \\ = \mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)}^{(+)} + \mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)-1}^{(+)} + \cdots + \mathfrak{D}_{3, |\lambda-\mu-2(i-k)|}^{(+)} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_{3, \lambda-2i-1}^{(+)} \times \mathfrak{D}_{3, \mu-2k-1}^{(+)} \\ = \mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)-2}^{(+)} + \mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)-3}^{(+)} + \cdots + \mathfrak{D}_{3, |\lambda-\mu-2(i-k)|}^{(+)} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Damit wird aus (35)

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{U}_{3, \{e\}} = & \sum_{i=0}^{\langle \frac{\lambda}{2} \rangle} \sum_{k=0}^{\langle \frac{\mu}{2} \rangle} (\mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)}^{(+)} + \mathfrak{D}_{3, \lambda+\mu-2(i+k)-1}^{(+)} + \\ & + \eta_{\lambda} \sum_{k=0}^{\langle \frac{\mu-1}{2} \rangle} \mathfrak{D}_{3, \mu-2k}^{(+)} + \eta_{\mu} \sum_{i=0}^{\langle \frac{\lambda-1}{2} \rangle} \mathfrak{D}_{3, \lambda-2i}^{(+)} + \eta_{\lambda} \eta_{\mu} \mathfrak{D}_{3, 0}^{(+)}, \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

wobei

$$\eta_{\lambda} = \begin{cases} 0 & \text{für } \lambda \text{ ungerade} \\ 1 & \text{für } \lambda \text{ gerade.} \end{cases} \quad (39)$$

Die Formel (38) ist symmetrisch in  $\lambda$  und  $\mu$ . Wenn etwa  $\lambda \geq \mu$ , ordnet man die Summe in (38) zweckmäßig so an:

$$\mathfrak{U}_{3, \{e\}} = \eta_{\mu} \left( \eta_{\lambda} \mathfrak{D}_{3, 0}^{(+)} + \sum_{i=0}^{\langle \frac{\lambda-1}{2} \rangle} \mathfrak{D}_{3, \lambda-2i}^{(+)} \right) + \sum_{k=0}^{\langle \frac{\mu-1}{2} \rangle} \left( \sum_{i=0}^{\lambda} \mathfrak{D}_{3, \mu-2k+i}^{(+)} \right). \quad (40)$$

Diese Formel enthält die von ELLIOT angegebene Regel für die Zerlegung von  $\mathfrak{U}_{3, \{e\}}$ . In den Klammern sind dabei jeweils die zu einer „Rotationsbande“ gehörigen Darstellungen von  $\mathfrak{D}_{3, \{r\}}^{(+)}$  zusammengefaßt.

Über die Klassifizierung der Eigenfunktionen  $\psi$  des Hamilton-Operators  $H^{(i)}$  bzw.  $H^{(1)}$  können wir jetzt folgendes sagen: Im Raum der Eigenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar \omega$  gibt es ein Orthogonalsystem derart, daß jede Funktion dieses Systems gleichzeitig zu den Darstellungen  $\mathfrak{U}_{3, \{A-1\}, \{r\}}$ ,  $\mathfrak{U}_{3, \{e\}} \times \mathfrak{U}_{A-1, \{e\}}$ ,  $\mathfrak{D}_{3, L}^{(+)} \times \mathfrak{U}_{A-1, \{e\}}$  bzw.  $\mathfrak{U}_{3, A, \{r\}}$ ,  $\mathfrak{U}_{3, \{e\}} \times \mathfrak{U}_{A, \{e\}}$ ,  $\mathfrak{D}_{3, L}^{(+)} \times \mathfrak{U}_{A, \{e\}}$  gehört, was durch die Angabe der Quantenzahlen  $r$ ,  $\{e\}$  und  $L$  ausgedrückt wird:

$$\psi = \psi(r, \{e\}, L). \quad (41)$$

Dabei durchläuft  $r$  den Bereich  $r = 0, 1, 2, \dots, \{e\}$  die Gesamtheit der Young-Diagramme mit  $r$  Kästchen und höchstens 3 Zeilen, und Formel (40) gibt Auskunft darüber, welche Werte von  $L$  mit einem gegebenen  $\{e\}$  verbunden sind und mit welcher Multiplizität sie auftreten. Im nächsten Abschnitt werden wir untersuchen, welche Permutationssymmetrien bei gegebenem  $\{e\}$  zugelassen sind. Die bisherige Klassifizierung wird damit weitergeführt durch Zuordnung eines Young-Diagramms  $\{\alpha\}$  mit  $A$  Kästchen, welches eine bestimmte Darstellung

der Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_A$  charakterisiert. Wir gelangen so zu

$$\psi = \psi(r, \{\rho\}, L, \{\alpha\}). \quad (42)$$

Diese Klassifizierung ist zwar noch nicht vollständig, jedoch spezifiziert sie bereits die wichtigsten physikalischen Quantenzahlen.

#### IV. Die Reduktion von $\mathfrak{U}_{A-1}$ auf $\mathfrak{S}_A$ (bzw. von $\mathfrak{U}_A$ auf $\mathfrak{S}_A$ )

Zur Diskussion dieses letzten Reduktionsschrittes gehen wir zunächst zu den eigentlichen Teilchenkoordinaten  $x_{\alpha i}$  zurück. Eine Permutation der  $A$  Nuklonen wird durch eine Transformation

$$x'_{\alpha i} = \sum_{k=1}^A R_{ik} x_{\alpha k} \quad (43)$$

beschrieben, wo  $R_{ik}$  eine Permutationsmatrix ist, d.h. eine orthogonale Matrix, deren Matrixelemente sämtlich  $= 0$  oder  $= 1$  sind. Gehen wir mit Hilfe der Transformation (5) zu den neuen Koordinaten  $\xi_{\alpha i}$  über, so zerfallen die Permutationsmatrizen in folgender Weise

$$B^{-1} R B = \left( \begin{array}{c|c} \tilde{R} & \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{smallmatrix} \\ \hline 0 \ 0 \ \dots \ 0 & 1 \end{array} \right) \quad (44)$$

wo  $\tilde{R}$  eine  $(A-1)$ -dimensionale orthogonale Matrix ist. Die Gesamtheit der  $A!$  Matrizen  $\tilde{R}$  bildet ihrerseits eine Darstellung der symmetrischen Gruppe  $\mathfrak{S}_A$ . Man überzeugt sich leicht, daß diese irreduzibel und dem Diagramm  $\{A-1, 1\}$  (vgl. Anhang, Abschnitt 2) zugeordnet ist<sup>\*</sup>.

Wir besprechen nun zunächst den Fall des Hamilton-Operators der inneren Bewegung des Kerns,  $H^{(i)}$ . Dieser Operator ist durch (14) gegeben, wobei die  $a_{\alpha i}$  und  $a_{\alpha i}^+$  aus den  $\xi_{\alpha i}$  und  $\pi_{\alpha i}$  gebildet sind ( $i = 1, 2, \dots, A-1$ ). Führt man eine Transformation der Gruppe  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  aus, d.h. eine Drehung des Kerns verbunden mit einer Permutation der Nukleonen, so transformieren sich die  $a_{\alpha i}^+$  gemäß

$$b_{\alpha i}^+ = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{k=1}^{A-1} O_{\alpha\beta} \tilde{R}_{ik} a_{\beta k}^+ \quad (i = 1, 2, \dots, A-1). \quad (45)$$

<sup>\*</sup> Berechnet man den Charakter der Darstellung von  $\mathfrak{S}_A$  durch Permutationsmatrizen, so wird jeder Permutation die Anzahl der nicht permutierten Nukleonen, d.h. die Anzahl  $\alpha_1$  der Einerzyklen, als Wert des Charakters zugeordnet. Der Charakter der durch die  $\tilde{R}$  gelieferten Darstellung ist daher  $\alpha_1 - 1$ , und daraus folgt die Irreduzibilität und die Zuordnung des Diagramms  $\{A-1, 1\}$ .

Bei der Durchführung der Reduktion von  $\mathfrak{U}_{A-1}$  auf  $\mathfrak{S}_A$  haben wir also diese Gleichung an die Stelle von

$$b_{\alpha i}^+ = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{k=1}^{A-1} O_{\alpha\beta} U_{ik} a_{\beta k}^+ \quad (i = 1, 2, \dots, A-1) \quad (46)$$

zu setzen. Was die Klassifizierung der Eigenfunktionen anbetrifft, haben wir also zu untersuchen, in welcher Weise eine Darstellung  $\mathfrak{U}_{A-1, \{0\}}$  in irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{S}_A$  zerfällt, wenn wir die Matrizen der Gruppe  $\mathfrak{U}_{A-1}$  auf die  $A!$  Matrizen  $\tilde{R}$  der Darstellung  $\mathfrak{S}_{A, \{A-1, 1\}}$  beschränken. Wie im Anhang, Abschnitt 4, auseinandergesetzt ist, bedeutet dies die Berechnung des Ausdrucks  $\{A-1, 1\} \odot \{0\}$  [vgl. (A 15) bzw. (A 16)], des „inneren Plethysmus“ von  $\{A-1, 1\}$  mit  $\{0\}$ . Ein Verfahren hierzu ist im Anhang skizziert, und eine Anwendung dieses Formalismus auf konkrete Probleme wird in Teil II dieser Arbeit erfolgen.

Im Fall des Hamilton-Operators  $H^{(1)}$ , bei welchem die Schwerpunktsbewegung noch nicht absepariert ist, haben wir die unitäre Gruppe  $\mathfrak{U}_A$  auf die Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_A$  zu reduzieren. Nach dem Vorangegangenen ist klar, daß dies in der Weise zu erfolgen hat, daß wir die unitären Matrizen  $U_{ik}$  ( $i, k = 1, 2, \dots, A$ ) in (47)

$$b_{\alpha i}^+ = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{k=1}^A O_{\alpha\beta} U_{ik} a_{\beta k}^+ \quad (47)$$

zu beschränken haben auf die Matrizen (44), welche zu der reduziblen Darstellung  $\mathfrak{S}_{A, \{A\}} + \mathfrak{S}_{A, \{A-1, 1\}}$  gehören. Dies führt auf die Frage, wie bei dieser Einschränkung die Darstellungen  $\mathfrak{U}_{A, \{0\}}$  in irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{S}_A$  zerfallen. Dies erfordert die Berechnung des „inneren Plethysmus“  $(\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{0\}$ . Die Formel (A 21) führt dabei zunächst auf

$$(\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{0\} = \sum_{s=0}^r \sum_{\tau} \Gamma_{s\tau} (\{A\} \odot \{s\}) \odot (\{A-1, 1\} \odot \{\tau\}). \quad (48)$$

Auf der rechten Seite entspricht dabei das Glied mit  $s=0$  den „physikalischen“ Zuständen des Systems, während die Glieder mit  $s \neq 0$  zu den „unphysikalischen“ Zuständen (spurious states) gehören. Dies wird klar, wenn man die Struktur der Wellenfunktionen (Linearkombinationen von Funktionen des Typs (23)) und der Matrizen (44) in Betracht zieht. Der Ausdruck  $\{A\} \odot \{s\}$  entspricht dem Auftreten von Operatorprodukten  $(a_{1A}^+)^{s_1} (a_{2A}^+)^{s_2} (a_{3A}^+)^{s_3}$  mit  $s_1 + s_2 + s_3 = s$  bei den für die Linearkombination verwendeten Funktionen (23).  $s$  gibt also an, wie viele Quanten der Schwerpunktsoszillation angeregt sind. Für eine weitergehende Diskussion dieser Dinge sei auf den Teil II der Arbeit verwiesen.

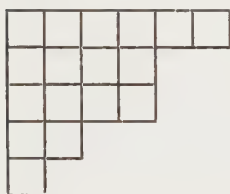
Abschließend sei angemerkt, daß unser Klassifizierungsverfahren theoretisch auch ein Konstruktionsverfahren für die Eigenfunktionen gestatten würde. Ausgehend von einem Satz von Eigenfunktionen (23) hat man nur bei jedem Reduktionsschritt explizite die Transformationsmatrizen zu konstruieren, welche die Darstellungsmatrizen der größeren Gruppe beim Übergang zu der kleineren Gruppe zum Zerfallen bringen. Für die Klassifizierung der Eigenfunktionen haben wir hingegen nur von der Existenz solcher Transformationsmatrizen Gebrauch gemacht.

Der Verfasser ist Herrn Prof. H. STEINWEDEL für viele anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde zum Abschluß gebracht, während der Verfasser Gast des Lawrence Radiation Laboratory der University of California, Berkeley, und Stipendiat der National Academy of Sciences, Washington D.C., war. Er möchte auch diesen Institutionen für ihre Gastfreundschaft und Unterstützung danken.

## Anhang

In diesem Anhang geben wir einen Überblick über die für die Überlegungen des Hauptteils wichtigen mathematischen Zusammenhänge nebst Hinweisen auf die mathematische Literatur.

**1. Young-Diagramme\*.** Sie dienen zur Charakterisierung der Klassen irreduzibler Darstellungen der linearen, unitären und symmetrischen Gruppen. Ein Young-Diagramm ist ein aus zeilen- und spaltenweise angeordneten Kästchen bestehendes Schema, in dem die Zeilenlänge von oben nach unten und die Spaltenlänge von links nach rechts nicht zunimmt. Ein Schema bestehend aus  $n$  Kästchen, angeordnet in  $r$  Zeilen der Längen  $m_1, m_2, \dots, m_r$ , kennzeichnen wir durch das Symbol  $\{\mu\} = \{m_1, m_2, \dots, m_r\}$ \*\* . Treten  $k$  Zeilen der gleichen Länge  $m$  auf, so schreiben wir statt  $m, m, \dots, m$  ( $k$ -mal) kurz  $m^k$ . Die  $m_i$  müssen also den Bedingungen



Das Diagramm  $\{6, 4^2, 2, 1\}$

$$m_1 + m_2 + \dots + m_r = n, \quad (\text{A } 1)$$

$$m_1 \geq m_2 \geq \dots \geq m_r \geq 0 \quad (\text{A } 2)$$

genügen. Jeder Partition von  $n$  entspricht ein Young-Diagramm und umgekehrt. Jedem Young-Diagramm ist ein „adjungiertes“ Diagramm zugeordnet, welches aus dem ursprünglichen durch Spiegelung an der von oben links nach unten rechts verlaufenden Hauptdiagonale hervorgeht. Das in der obigen Figur gezeichnete Diagramm besitzt als adjungiertes Diagramm  $\{5, 4, 3^2, 1^2\}$ .

\* Vgl. H. BOERNER<sup>18</sup>, Kap. IV und D.E. LITTLEWOOD<sup>17</sup>, Kap. V. Wir verwenden das Wort Young-Diagramm hier im selben Sinne wie BOERNER das Wort „Rahmen“. Ein Young-Diagramm ist also zu unterscheiden von den zugehörigen „Young-Tableaus“.

\*\* In der physikalischen Literatur (vgl. etwa<sup>1,3,10</sup>) verwendet man statt dessen oft das Symbol  $[m_1, m_2, \dots, m_r]$ . Da wir häufig auf LITTLEWOODS Arbeiten verweisen müssen, haben wir zur Vermeidung von Mißverständnissen die von LITTLEWOOD verwendeten Bezeichnungen übernommen.

<sup>18</sup> BOERNER, H.: Darstellungen von Gruppen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

**2. Die symmetrische Gruppe  $\mathfrak{S}_n$ .** Hierunter verstehen wir die Gruppe aller Permutationen von  $n$  Dingen. Die Klassen untereinander äquivalenter, irreduzibler Darstellungen sind durch Young-Diagramme aus  $n$  Kästchen charakterisiert in der Weise, daß äquivalente Darstellungen gleichen und nichtäquivalente Darstellungen verschiedenen Young-Diagrammen entsprechen. Die Dimension der zum Diagramm  $\{\mu\}$  gehörigen Darstellung  $\mathfrak{S}_{n,\{\mu\}}$  ist gegeben durch

$$f_{\{\mu\}} = \frac{n!}{l_1! \cdot \dots \cdot l_r!} \prod_{i < k} (l_i - l_k) \quad (\text{A } 3)$$

mit  $l_i = m_i + r - i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ). Daraus folgt, daß die Darstellungen  $\mathfrak{S}_{n,\{n\}}$  und  $\mathfrak{S}_{n,\{1^n\}}$  (1-Darstellung bzw. alternierende Darstellung) 1-dimensional sind. Alle andern Darstellungen sind mehrdimensional, insbesondere ist  $\mathfrak{S}_{n,\{n-1,1\}}$  ( $n-1$ )-dimensional. Bei gegebenem  $n$  können wir wegen (A 1) statt  $\{\mu\}$  auch das verkürzte Symbol  $[\mu] = [m_2, m_3, \dots, m_r]$  verwenden\*\*. Die zu  $\{\mu\}$  gehörige Darstellung  $\mathfrak{S}_{n,\{\mu\}}$  bezeichnen wir, wenn Mißverständnisse ausgeschlossen sind, auch einfacher durch  $\{\mu\}$  oder  $[\mu]$ .

Das Kronecker-Produkt zweier irreduzibler Darstellungen  $\mathfrak{S}_{n,\{\mu_1\}}$ ,  $\mathfrak{S}_{n,\{\mu_2\}}$  ist im allgemeinen reduzibel und zerfällt in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen\*\*\*:

$$\mathfrak{S}_{n,\{\mu_1\}} \times \mathfrak{S}_{n,\{\mu_2\}} = \sum_{\{\mu\}} g_{\mu_1 \mu_2 \mu} \mathfrak{S}_{n,\{\mu\}}, \quad (\text{A } 4)$$

wobei die  $g_{\mu_1 \mu_2 \mu}$  nichtnegative ganze Zahlen sind. Wichtig ist folgendes Resultat: Auf der rechten Seite von (A 4) kommt  $\mathfrak{S}_{n,\{n\}}$ , das ist die 1-Darstellung, mit dem Gewicht  $g = 1$  vor, wenn  $\{\mu_1\} = \{\mu_2\}$ , in allen anderen Fällen kommt sie gar nicht vor. Auf der rechten Seite von (A 4) kommt  $\mathfrak{S}_{n,\{1^n\}}$ , das ist die alternierende Darstellung, mit dem Gewicht  $g = 1$  vor, wenn  $\{\mu_1\}$  zu  $\{\mu_2\}$  adjungiert ist, in allen andern Fällen kommt sie gar nicht vor. Bei Verwendung der abgekürzten Schreibweise  $\{\mu\}$  statt  $\mathfrak{S}_{n,\{\mu\}}$  schreiben wir (A 4) in der Form

$$\{\mu_1\} \circ \{\mu_2\} = \sum_{\{\mu\}} g_{\mu_1 \mu_2 \mu} \{\mu\} \quad (\text{A } 5)$$

und nennen  $\{\mu_1\} \circ \{\mu_2\}$  das „innere Produkt“ der Young-Diagramme  $\{\mu_1\}$  und  $\{\mu_2\}$ †.

**3. Die volle lineare und die volle unitäre Gruppe in  $N$  Dimensionen ( $\mathfrak{G}_N$  und  $\mathfrak{U}_N$ )††.** Für uns sind nur die irreduziblen, ganzrationalen Darstellungen dieser

\* Vgl. hierzu etwa H. BOERNER<sup>18</sup>, Kap. IV und VI.

\*\* Vgl. H. BOERNER<sup>18</sup>, Kap. VI, § 4 und D. E. LITTLEWOOD<sup>19,20</sup>. Dieses Symbol darf nicht verwechselt werden mit dem in der physikalischen Literatur verwendeten Symbol  $[m_1, m_2, \dots, m_r]$ , welches in der vorliegenden Arbeit mit geschweiften Klammern geschrieben wird. Vgl. Fußnote \*\*, S. 450 und auch Fußnote \*, S. 455.

\*\*\* (A 4) wäre präziser formuliert, wenn man an Stelle der Darstellungssymbole die entsprechenden Charaktere einsetzen würde.

† Eigentlich ist diese Verknüpfung für Schur-Funktionen (vgl. Abschn. 3 Fußnote \*, S. 452) definiert, jedoch wollen wir aus Gründen der Einfachheit diesen Begriff in der vorliegenden Arbeit vermeiden. Vgl. D. E. LITTLEWOOD<sup>21</sup>, wo man auch Verfahren zur Berechnung der  $g_{\mu_1 \mu_2 \mu}$  nebst Literaturhinweisen findet.

†† Vgl. hierzu H. BOERNER<sup>18</sup>, Kap. V.

<sup>19</sup> LITTLEWOOD, D. E.: Canad. J. Math. **10**, 1 (1958).

<sup>20</sup> LITTLEWOOD, D. E.: Canad. J. Math. **10**, 17 (1958).

<sup>21</sup> LITTLEWOOD, D. E.: J. London Math. Soc. **31**, 89 (1956); **32**, 48 (1957).

Gruppen von Bedeutung. Bei diesen sind die Matrixelemente der Darstellungsmatrix homogene Polynome in den Matrixelementen der dargestellten Matrix. Man gewinnt diese Darstellungen durch Betrachtung der Symmetrieklassen im Tensorraum  $r$ -ter Stufe ( $r=0, 1, 2, \dots$ ) über dem gegebenen  $N$ -dimensionalen Raum. Die zu ein und derselben Symmetrieklasse gehörigen Tensoren besitzen die gleichen Symmetrieeigenschaften bei Permutationen der Tensorindices. Jedem Young-Diagramm,  $\{q\} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ , das aus  $r$  Kästchen besteht, angeordnet in höchstens  $N$  Zeilen, kann man eine Symmetrieklasse im  $r$ -stufigen Tensorraum zuordnen. Zum Beispiel entspricht dem Diagramm  $\{r\}$  die Klasse der total symmetrischen Tensoren und dem Diagramm  $\{1^r\}$  ( $r \leq N$ ) die Klasse der total antisymmetrischen Tensoren. Ganz grob gesagt zeigt das Diagramm  $\{q\}$  an, daß man Gruppen von je  $r_1, r_2, \dots, r_N$  Tensorindices finden kann derart, daß bei Permutationen innerhalb jeder Gruppe der Tensor symmetrisch ist. In ähnlicher Weise hängen die Spalten des Diagramms mit den Antisymmetrieeigenschaften des Tensors zusammen.

Die linearen Transformationen im  $N$ -dimensionalen Raum induzieren lineare Transformationen im  $r$ -stufigen Tensorraum. Letztere bilden eine Darstellung  $\mathfrak{G}_{N,r}$  der vollen linearen Gruppe. Da für jedes Young-Diagramm  $\{q\}$  die Tensoren der zu  $\{q\}$  gehörigen Symmetrieklasse sich bei dieser Darstellung untereinander transformieren, zerfällt die Darstellung in Teildarstellungen, die den einzelnen  $\{q\}$  zugeordnet sind. Die zu einem bestimmten  $\{q\}$  gehörige Teildarstellung ist aber noch nicht irreduzibel, sondern zerfällt in  $f_{\{q\}}$  zueinander äquivalente Darstellungen  $\mathfrak{G}_{N,\{q\}}^*$ .  $f_{\{q\}}$  ist durch (A 3) gegeben und ist die Dimension der zum Diagramm  $\{q\}$  gehörigen Darstellung von  $\mathfrak{S}_r$ . Die Darstellung  $\mathfrak{G}_{N,r}$  von  $\mathfrak{G}_N$  im  $r$ -stufigen Tensorraum zerfällt also in folgender Weise in irreduzible Darstellungen:

$$\mathfrak{G}_{N,r} = \sum_{\{q\}=\{r_1, r_2, \dots, r_N\}} f_{\{q\}} \mathfrak{G}_{N,\{q\}}. \quad (\text{A } 6)$$

Zwischen  $\mathfrak{G}_N$  und  $\mathfrak{U}_N$  besteht der folgende wichtige Zusammenhang<sup>\*\*</sup>: Die irreduziblen ganzrationalen Darstellungen der vollen linearen Gruppe bleiben irreduzibel, wenn man sich auf die volle unitäre Gruppe beschränkt. Inäquivalente Darstellungen von  $\mathfrak{G}_N$  gehen dabei in inäquivalente Darstellungen von  $\mathfrak{U}_N$  über. Wenn wir nur  $\mathfrak{G}$  durch  $\mathfrak{U}$  ersetzen, gilt (A 6) also auch für die unitäre Gruppe.

Das Kronecker-Produkt zweier Darstellungen  $\mathfrak{G}_{N,\{q_1\}}$  und  $\mathfrak{G}_{N,\{q_2\}}$  im  $r_1$ - bzw.  $r_2$ -stufigen Tensorraum ist eine im allgemeinen reduzierbare Darstellung von  $\mathfrak{G}_N$  im  $(r_1 + r_2)$ -stufigen Tensorraum. Es gilt eine Reduktionsformel

$$\mathfrak{G}_{N,\{q_1\}} \times \mathfrak{G}_{N,\{q_2\}} = \sum_{\{q\}} \Gamma_{q_1 q_2 q} \mathfrak{G}_{N,\{q\}} \quad (\text{A } 7)$$

\* Für die Charaktere dieser Darstellungen (auch Charakteristiken genannt) haben LITTLEWOOD und RICHARDSON den Namen Schur-Funktionen oder kurz S-Funktionen und die Bezeichnung  $\{q\}$  eingeführt. Auf diese Weise kommt man zwanglos zur Addition und Multiplikation der Symbole  $\{q\}$ . Auch die übrigen Verknüpfungen, wie inneres Produkt, gewöhnlicher und innerer Plethysmus usw., sind bei LITTLEWOOD als Verknüpfungen von S-Funktionen aufgefaßt. In der vorliegenden Arbeit werden die Verknüpfungen der Symbole  $\{q\}$  genau in demselben Sinne verstanden, jedoch reden wir der Einfachheit halber von Verknüpfungen der Young-Diagramme, um eine explizite Einführung der Schur-Funktionen zu vermeiden.

\*\* Vgl. H. BOERNER<sup>18</sup>, Kap. V, Satz 7.1.

in der auf der rechten Seite über alle Young-Diagramme mit  $r_1 + r_2$  Kästchen in höchstens  $N$  Zeilen summiert wird. Die Koeffizienten  $\Gamma_{\varrho_1 \varrho_2 \varrho}$  sind unabhängig von  $N$ , so daß (A 7) eine Verknüpfung zwischen den Young-Diagrammen  $\{\varrho_1\}$  und  $\{\varrho_2\}$  definiert, die wir als Produkt bezeichnen.

$$\{\varrho_1\}\{\varrho_2\} = \sum_{\{\varrho\}} \Gamma_{\varrho_1 \varrho_2 \varrho} \{\varrho\}. \quad (\text{A } 8)$$

Hier wird rechts über alle Young-Diagramme mit  $r_1 + r_2$  Kästchen und beliebiger Zeilenzahl summiert. Die Berechnung der rechten Seite erfolgt mit Hilfe einer Multiplikationsregel, für deren allgemeine Formulierung wir auf LITTLEWOODS Buch verweisen\*.

Im nächsten Abschnitt werden wir von den Foulkesschen Differentialoperatoren  $D(\{\varrho\})$  Gebrauch machen müssen<sup>22</sup>. Diese sind definiert durch\*\*:

$$D(\{\varrho\})\{\tau\} = \sum_{\{\sigma\}} \Gamma_{\varrho \sigma \tau} \{\sigma\}. \quad (\text{A } 9)$$

Dabei sind  $\{\varrho\}$ ,  $\{\sigma\}$ ,  $\{\tau\}$  Young-Diagramme mit  $r_1$  bzw.  $r_2$  bzw.  $r_1 + r_2$  Kästchen und  $\Gamma_{\varrho \sigma \tau}$  sind die in (A 8) auftretenden Koeffizienten. Ein solcher Operator angewandt auf ein Diagramm, führt es also in eine Summe von Diagrammen mit geringerer Kästchenzahl über. Die Differentialoperatoren haben noch folgende Eigenschaften:

$$D(\{\varrho_1\} + \{\varrho_2\}) = D(\{\varrho_1\}) + D(\{\varrho_2\}) \quad (\text{A } 10)$$

$$D(\{\varrho_1\}\{\varrho_2\}) = D(\{\varrho_1\})D(\{\varrho_2\}). \quad (\text{A } 11)$$

**4. Der Begriff des Plethysmus.** Man betrachte eine  $f$ -dimensionale Darstellung  $\mathfrak{H}_f$  einer Gruppe  $\mathfrak{H}$ , ferner eine Darstellung  $\mathfrak{G}_{f, \{\varrho\}}$  der vollen linearen Gruppe in  $f$  Dimensionen. Wenn man sich in der Darstellung  $\mathfrak{G}_{f, \{\varrho\}}$  auf die Betrachtung derjenigen Matrizen beschränkt, welche die zur Darstellung  $\mathfrak{H}_f$  von  $\mathfrak{H}$  gehörigen  $f$ -dimensionalen Matrizen darstellen, so geht die Darstellung  $\mathfrak{G}_{f, \{\varrho\}}$  von  $\mathfrak{G}_f$  in eine Darstellung  $\mathfrak{H}_{f, \{\varrho\}}$  von  $\mathfrak{H}$  über. Letztere ist im allgemeinen reduzibel, und man hat herauszufinden, in welcher Weise  $\mathfrak{H}_{f, \{\varrho\}}$  in irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{H}$  zerfällt. Man schreibt statt  $\mathfrak{H}_{f, \{\varrho\}}$  auch  $\mathfrak{H}_f \otimes \{\varrho\}$  und nennt diesen Ausdruck einen Plethysmus mit der Darstellung  $\mathfrak{H}_f$  der Gruppe  $\mathfrak{H}$ . Es folgen einige Beispiele:

a)  $\mathfrak{H}$  sei die volle lineare Gruppe in  $N$  Dimensionen,  $\mathfrak{G}_N$ , und  $f$  sei die Dimension der Darstellung  $\mathfrak{G}_{N, \{\lambda\}}$ . Die Operation des Plethysmus führt dann zu der Darstellung  $\mathfrak{G}_{N, \{\lambda\}} \otimes \{\varrho\}$ , die etwa in folgender Weise in irreduzible Darstellungen zerfällt:

$$\mathfrak{G}_{N, \{\lambda\}} \otimes \{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} k_{\lambda \varrho \sigma} \mathfrak{G}_{N, \{\sigma\}}. \quad (\text{A } 12)$$

Wie man sich leicht überlegt, bestehen die Diagramme  $\{\sigma\}$  aus  $l \cdot r$  Kästchen, wenn  $\{\lambda\}$  und  $\{\varrho\}$  aus  $l$  bzw.  $r$  Kästchen aufgebaut sind. Da die Koeffizienten  $k_{\lambda \varrho \sigma}$  nicht von  $N$  und  $f$  abhängen, definiert (A 12) eine Verknüpfung zwischen den Young-Diagrammen  $\{\lambda\}$  und  $\{\varrho\}$ ,

$$\{\lambda\} \otimes \{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} k_{\lambda \varrho \sigma} \{\sigma\} \quad (\text{A } 13)$$

\* D. E. LITTLEWOOD<sup>17</sup>, S. 94, Theorem V.

\*\* Wenn man  $\{\varrho\}$ ,  $\{\sigma\}$ ,  $\{\tau\}$  nicht als Young-Diagramme, sondern als Schur-Funktionen auffaßt, sind diese Operatoren Differentialoperatoren im üblichen Sinne, die auf die Variablen der Schur-Funktionen wirken. (Vgl. H. O. FOULKES<sup>22</sup>.)

<sup>22</sup> FOULKES, H. O.: J. London Math. Soc. **24**, 136 (1949).

welche wir als den „gewöhnlichen“ Plethysmus von  $\{\lambda\}$  mit  $\{\varrho\}$ “ bezeichnen. Die Berechnung der  $k_{\lambda\varrho\sigma}$  ist recht mühsam\*. Von großem Nutzen sind daher Tabellen der von verschiedenen Autoren berechneten Plethysmen<sup>24, 25</sup>. Das einfachste Beispiel eines solchen Plethysmus ist

$$\{2\} \otimes \{2\} = \{4\} + \{2^2\} \quad \{2\} \otimes \{1^2\} = \{3, 1\}. \quad (\text{A } 14)$$

b)  $\mathfrak{S}$  sei die symmetrische Gruppe  $\mathfrak{S}_n$ . Ähnlich wie (A 12) gilt hier eine Reduktionsformel

$$\mathfrak{S}_{n, \{v\}} \otimes \{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} G_{v\varrho\sigma} \mathfrak{S}_{n, \{\sigma\}}. \quad (\text{A } 15)$$

Hierin ist  $\{\varrho\}$  ein Young-Diagramm mit beliebiger Kästchenzahl und die Summation über  $\{\sigma\}$  durchläuft alle Young-Diagramme mit  $n$  Kästchen. Die durch (A 15) definierte Verknüpfung zwischen  $\{v\}$  und  $\{\varrho\}$

$$\{v\} \circ \{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} G_{v\varrho\sigma} \{\sigma\} \quad (\text{A } 16)$$

bezeichnet man als den „inneren Plethysmus von  $\{v\}$  mit  $\{\varrho\}$ “\*\*.

Für den Hauptteil der vorliegenden Arbeit sind nur die Spezialfälle  $\{n-1, 1\} \circ \{\varrho\}$  und  $\{n-1, 1\} + \{n\} \circ \{\varrho\}$  von Interesse. Während für den allgemeinen Ausdruck (A 16) ein einfaches Verfahren zur Berechnung der  $G_{v\varrho\sigma}$  nicht existiert, hat LITTLEWOOD<sup>20</sup> für die hier interessierenden Spezialfälle Formeln angeben können. Am wichtigsten ist das folgende

*Theorem von Littlewood.* Es sei  $\mathbf{D}$  der folgende Operator:

$$\mathbf{D} = \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{\{\lambda_{l_2}\}} \sum_{l_3=0}^{\infty} \sum_{\{\lambda_{l_3}\}} \cdots \sum_{r_2=0}^{\infty} \sum_{r_3=0}^{\infty} \cdots \quad (\text{A } 17)$$

$$(\{\lambda_{l_2}\} \{\lambda_{l_3}\} \cdots) (\mathbf{D}(\{2\} \otimes \{\lambda_{l_2}\}) \mathbf{D}(\{3\} \otimes \{\lambda_{l_3}\}) \cdots) (\mathbf{D}(\{2\} \otimes \{r_2\}) \mathbf{D}(\{3\} \otimes \{r_3\}) \cdots).$$

Die Summation über  $\{\lambda_{l_i}\}$  durchläuft alle Young-Diagramme mit  $l_i$  Kästchen, und im übrigen ist die Summation beschränkt auf diejenigen Folgen  $(r_2, r_3, \dots)$  und  $(l_2, l_3, \dots)$ , in denen höchstens endlich viele Glieder von Null verschieden sind. Die Ausdrücke  $\mathbf{D}(\{\dots\} \otimes \{\dots\})$  sind Foulkessche Differentialoperatoren (vgl. Abschn. 3),  $\otimes$  bedeutet einen gewöhnlichen Plethysmus. Ferner möge  $\sigma$  die Gesamtheit aller Partitionen aller nichtnegativen ganzen Zahlen (also  $\{\sigma\}$  die Gesamtheit aller Young-Diagramme mit beliebiger Kästchenzahl) durchlaufen, dann gilt:

Man berechne  $\mathbf{D}\{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} V_{\varrho\sigma} \{\sigma\}$ , dann ist mit denselben Koeffizienten  $V_{\varrho\sigma}$

$$[1] \circ \{\varrho\} = \sum_{\sigma} V_{\varrho\sigma} [\sigma]. \quad (\text{A } 18)$$

\* Es existiert hierüber eine umfangreiche Spezialliteratur. Ein relativ ausführliches, aber nicht vollständiges Literaturverzeichnis findet man bei E.M. IBRAHIM<sup>23</sup>.

\*\* „Innerer“ Plethysmus deswegen, weil das Kronecker-Produkt von Darstellungen der  $\mathfrak{S}_n$  mit dem „inneren“ Produkt der Young-Diagramme äquivalent ist.

<sup>23</sup> IBRAHIM, E.M.: Proc. Amer. Math. Soc. **7**, 199 (1956).

<sup>24</sup> IBRAHIM, E.M.: Royal Society Depository for Mathematical Tables Nr. 1 (1950).

<sup>25</sup> IBRAHIM, E.M.: Proc. Math. Phys. Soc. Egypt **5**, 85 (1955).

Die Auswertung der Differentialoperatoren geschieht mit Hilfe von (A 10) und (A 11), z. B. ist nach (A 14)

$$D(\{2\} \otimes \{2\}) = D(\{4\}) + D(\{2^2\}) \quad D(\{2\} \otimes \{1^2\}) = D(\{3, 1\}). \quad (\text{A } 19)$$

[1] bzw.  $[\sigma]$  sind die in Abschn. 2 eingeführten verkürzten Symbole für die Young-Diagramme\*.

Für den Fall, daß  $\{\varrho\}$  ein nur aus einer Zeile bestehendes Young-Diagramm  $\{r\}$  bedeutet, hat LITTLEWOOD<sup>19</sup> eine andere, einfachere Formel für den inneren Plethysmus hergeleitet:

$$(\{n\} + \{n-1, 1\}) \odot \{r\} = \sum \{n-r_1\} \{r_1-r_2\} \cdots \{r_{t-1}-r_t\} \{r_t\}, \quad (\text{A } 20)$$

wobei rechts über alle Partitionen von  $r$  mit  $n \geq r_1 \geq r_2 \geq \dots \geq r_t \geq 0$  und  $r_1 + r_2 + \dots + r_t = r$  summiert wird.

Schließlich benötigen wir noch eine Formel, welche auch für allgemeines  $\{\varrho\}$  den Ausdruck  $(\{u\} + \{n-1, 1\}) \odot \{\varrho\}$  zu berechnen gestattet. Es gilt allgemein

$$(\{v_1\} + \{v_2\}) \odot \{\varrho\} = \sum_{\sigma, \tau} \Gamma_{\sigma\tau\varrho} (\{v_1\} \odot \{\sigma\}) \odot (\{v_2\} \odot \{\tau\}), \quad (\text{A } 21)$$

wobei  $\{v_1\}$  und  $\{v_2\}$  Young-Diagramme gleicher Kästchenzahl sind und wo die beiden in runden Klammern stehenden Ausdrücke auf der rechten Seite durch das

\* An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Symbole  $[\sigma]$  nicht nur bequeme Abkürzungen sind, sondern daß sie verallgemeinerte Charaktere darstellen und somit tiefere Bedeutung besitzen. Jedem Symbol  $[\sigma] = [s_1, s_2, \dots, s_t]$  (mit  $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_t$  und  $s_1 + s_2 + \dots + s_t = s$ ,  $s$  beliebig) ordnet man einen Charakter  $\{n_0, n_1, n_2, \dots, n_t\}$  (mit  $n_0 \geq n_1 \geq \dots \geq n_t$  und  $n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_t = n$ ) der Gruppe  $\mathfrak{S}_n$  zu, indem man das Symbol  $\{n-s, s_1, s_2, \dots, s_t\}$  bildet, wobei  $n-s$  negativ, positiv oder Null sein kann, und dieses Symbol dann durch „Rechtsverschoben“ der Zahl  $n-s$  in das Symbol für ein Young-Diagramm (welches (A 1) und (A 2) genügen muß) verwandelt. Für solche verallgemeinerte Symbole  $\{m_1, m_2, \dots, m_r\}$ , wo die  $m_i$  nicht notwendig der Beziehung (A 2) genügen und irgendwelche ganze Zahlen sein können (positiv, negativ oder Null), gelten folgende Regeln:

1.  $\{\dots, m_i, m_{i+1}, \dots\} = -\{\dots, m_{i+1}-1, m_i+1, \dots\}$
2.  $\{m_1, m_2, \dots, m_r\} = 0$ , wenn  $m_r < 0$
3.  $\{m_1, m_2, \dots, m_r\} = 0$ , wenn für irgendein  $i$   $m_{i+1} = m_i + 1$ .

Jedes verallgemeinerte Symbol  $\{m_1, m_2, \dots, m_r\}$  ist auf Grund dieser Regeln entweder = 0 oder bis auf das Vorzeichen dem Symbol eines (eindeutig bestimmten) Young-Diagramms  $\{m'_1, m_2, \dots, m_r\}$  mit  $m'_1 \geq m'_2 \geq \dots \geq m'_r \geq 0$  und  $m'_1 + m'_2 + \dots + m'_r = m_1 + m_2 + \dots + m_r$  äquivalent. Das Vorzeichen bestimmt sich aus der Zahl der notwendigen Vertauschungen nach Regel 1. Für eine eingehendere Diskussion der hier wesentlichen mathematischen Zusammenhänge vgl. H. BOERNER<sup>13</sup>, Kap. VI, § 3 u. 4 sowie A. GAMBA<sup>26</sup>. Da die  $[\sigma]$  auf diese Weise für jedes  $n = 1, 2, 3, \dots$  einem bestimmten Charakter der Gruppe  $\mathfrak{S}_n$  entsprechen, ist die durch LITTLEWOODS Theorem gelieferte Formel (A 18) mit den gleichen Koeffizienten für alle symmetrischen Gruppen gültig.

<sup>26</sup> GAMBA, A.: Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. natur., VIII. ser. **12**, 167 (1952).

innere Produkt im Sinne von Abschn. 2 verbunden sind.  $\sigma$  und  $\tau$  durchlaufen alle Partitionen aller nichtnegativen ganzen Zahlen, für die

$$i_1 + s_2 + \cdots + s_q + t_1 + t_2 + \cdots + t_{q'} = r.$$

Da  $\{n\}$  die 1-Darstellung der Gruppe  $\mathfrak{S}_n$  ist, sind nur diejenigen Ausdrücke  $\{n\} \odot \{\sigma\}$  von Null verschieden, wo  $\{\sigma\}$  ein aus einer einzigen Zeile bestehendes Diagramm darstellt. In letzterem Falle ist

$$\{n\} \odot \{s\} = \{n\}. \quad (\text{A } 22)$$

Da  $\{n\} \odot \{v\} = \{v\}$  ist, hat man schließlich

$$(\{n\} + \{n-1, 1\}) \odot \{\varrho\} = \sum_{\sigma=s} \sum_{\tau} I_{\sigma\tau\varrho} \{n-1, 1\} \odot \{\tau\} \quad (\text{A } 23)$$

oder in abgekürzter Schreibweise

$$([0] + [1]) \odot \{\varrho\} = \sum_{\sigma} \sum_{\tau} I_{\sigma\tau\varrho} [1] \odot \{\tau\}. \quad (\text{A } 24)$$

Die Summation über  $\sigma$  ist dabei auf die nur aus einer Zahl bestehenden Partitionen beschränkt, was wir durch  $\sigma = s$  angedeutet haben.

Aus dem Fysisk Institutt A, Oslo

## Die Bordoni-Relaxation, Kritik der Donthschen Theorie

Von

JENS LOTHE

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 28. August 1959)

By elementary reasoning one would expect an activation energy  $W \simeq 2 W_k$  for the Bordoni peak.  $W_k$  is the kink energy. This assumption fits with experimental evidence. It is pointed out that in the Donth theory for the Bordoni peak, the radiation loss from the dislocation oscillators is overestimated and that a recalculation of the Donth theory will probably yield an activation energy  $W \simeq 2 W_k$ .

### I. Allgemeines

Ein Relaxationsmaximum der inneren Reibung der Metalle bei niedrigen Temperaturen ist von BORDONI<sup>1</sup> zuerst entdeckt, und seitdem sind mehrere experimentelle Untersuchungen über diesen Effekt gemacht worden (NIBLETT und WILKS<sup>2</sup>, CASWELL<sup>3</sup>, PARÉ<sup>4</sup>, THOMPSON und HOLMES<sup>5</sup>). In dem Kilocycle-Gebiet findet man Relaxationsmaxima in dem Temperaturgebiet  $\sim 100^\circ\text{K}$ , und die Aktivierungsenergie befindet sich gewöhnlich in der Nähe von  $\sim 0,1\text{ eV}$ . Die späteren Untersuchungen haben das Bordoni-Maximum in mehrere benachbarte Maxima aufgelöst.

MASON<sup>6</sup> hat vorgeschlagen, das Bordoni-Maximum als thermische Aktivierung der Versetzung über die Peierlssche<sup>7</sup> Schwelle zu erklären. SEEGER<sup>8</sup> und DONT<sup>9</sup> (s. auch SEEGER, DONT und PFAFF<sup>10</sup>) haben auf

<sup>1</sup> BORDONI, P.G.: J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 495 (1954).

<sup>2</sup> NIBLETT, D.H., u. J. WILKS: Phil. Mag. **1**, 415 (1956).

<sup>3</sup> CASWELL, H.L.: J. Appl. Phys. **29**, 1210 (1958).

<sup>4</sup> PARÉ, V.K.: Experimental and Theoretical Study of Low-Temperature International Friction in Copper. Thesis, July 1, 1958. Cornell University. AFOSR-TR-58-92 ASTIA-AD-162133.

<sup>5</sup> THOMPSON, D.O., u. D.K. HOLMES: J. Appl. Phys. **30**, 525 (1959).

<sup>6</sup> MASON, W.P.: J. Acoust. Soc. Amer. **27**, 643 (1955).

<sup>7</sup> PEIERLS, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 34 (1940).

<sup>8</sup> SEEGER, A.: Phil. Mag. **1**, 651 (1956).

<sup>9</sup> DONT, H.: Z. Physik **149**, 111 (1957).

<sup>10</sup> SEEGER, A., H. DONT u. F. PFAFF: Disc. Faraday Soc. **23**, 19 (1957).

Grundlage dieser Idee eine detaillierte Theorie ausgearbeitet. Wir geben eine kurze einführende Beschreibung der Donth'schen Theorie:

Es liege eine Versetzungslinie in dem Peierlsschen Tal, die in  $A$  und  $B$  fixiert ist (Fig. 1). Die Versetzungsschwingungen können durch thermische Aktivierung zu einer hohen und höheren Energie gebracht werden. Bei vollem Ausschlag und bei höher Schwingungsenergie kann die Versetzungskonfiguration mit einem Überversetzungspaar verglichen werden. SEEGER<sup>11</sup> hat diese Schwingungsarten beschrieben. Wenn die Oszillatorenergie so hoch ist, daß bei vollem Ausschlag die zwei Überversetzungen durch die äußere Scherspannung voneinander

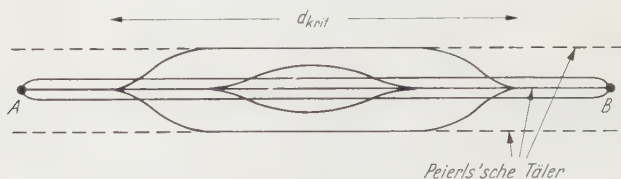


Fig. 1. Thermische Aktivierung von einem Versetzungsstück

gerissen werden, wird die Versetzung in ein benachbartes Tal übergehen, was die Aktivierung vollendet. DONTJ berechnet eine Aktivierungsenergie

$$W \sim 4,5 W_k, \quad (1)$$

wo  $W_k$  die Energie einer Überversetzung ist; nach den experimentellen Befunden ist  $W$  schwach von der äußeren Scherspannung abhängig.

Bei elementarer Theorie ist die Aktivierungsenergie

$$W \simeq 2 W_k \quad (2)$$

zu erwarten. LOTHE<sup>12</sup> hat für das Bordoni-Maximum eine Theorie, die auf dem Gleichgewicht zwischen Nukleation und Annihilation der Überversetzungen basiert, ausgearbeitet. Die Diffusion der einzelnen Überversetzungen ist ein wesentlicher Teil der Theorie.

Die Donth'sche Theorie gibt bei Gl. (1) eine Überversetzungsenergie

$$\simeq (0,02 - 0,03) \text{ eV.}$$

Selbst bei ganz niedrigen Temperaturen wäre eine hohe Konzentration von thermischen Überversetzungen zu erwarten, wenn die Überversetzungsenergie so niedrig ist. Man hat aber experimentelle Indikationen dafür, daß die Peierlssche Barriere eine wichtige Rolle spielt bei Temperaturen bis zu 200 °K in Kupfer (THOMPSON und HOLMES<sup>5</sup>) und

<sup>11</sup> SEEGER, A.: Z. Naturforsch. 8a, 246 (1953).

<sup>12</sup> LOTHE, J.: Zu Phys. Rev. eingesandt.

400 °K in Aluminium (LYTTON, SHEPARD und DORN<sup>13</sup>). Man kann möglicherweise diese Beobachtungen erklären durch Verwendung von Gl. (2) anstatt Gl. (1).

THOMPSON und HOLMES<sup>5</sup> haben eine Aktivierungsenergie für die Untergrundverluste hergeleitet, die die Hälfte der Aktivierungsenergie des Bordoni-Maximums ist. Es ist naheliegend, diese Aktivierungsenergie als die Energie einer Übersetzung zu interpretieren (LOTHE<sup>12</sup>).

Die experimentellen Daten favorisieren dadurch die Gl. (2). Für höhere Spannungen und kurze Versetzungsstücke mag es sein, daß die Theorie, wie von DONTN formuliert, mehr adäquat als die Lothesche Theorie ist. Eine nähere Untersuchung der Donthschen Theorie ist daher notwendig.

## II. Kritik der Donthschen Theorie

DONTN verwendet einen stochastischen Ansatz um die thermische Anregung der Versetzungen zu berechnen. Die Oszillatoren genügen der Kolmogoroffschen<sup>14</sup> Differential-Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial W} (V p) + \frac{\partial^2}{\partial W^2} (D p), \quad (3)$$

wo  $p(W)dW$  die Anzahl von Oszillatoren mit Energie im Intervall  $[W, W + dW]$  ist.  $V$  ist als der Energieverlust pro Zeiteinheit definiert, und  $D$  ist der Diffusionskoeffizient im Energieraum.  $V$  ist aus zwei Teilen zusammengesetzt: einem, der mit der Ausstrahlung verknüpft ist, und einem, der durch die Korrelation zwischen der Oszillatorbewegung und den thermischen Wellen verursacht ist. Da der zweite Teil nur einen Beitrag des Preexponentialfaktors der Verteilung gibt, werden wir nur den ersten Teil untersuchen.

Ein stationäres Gleichgewicht befriedigt die Gleichung

$$p_0(W) = \frac{\text{const}}{D} \exp \left( - \int^W \frac{V}{D} dW \right). \quad (4)$$

DONTN hat für die Versetzungsoszillatoren hergeleitet

$$p_0(\alpha) = \frac{\text{const}}{1 - \alpha} \exp \left( r \left( \sqrt{1 - \alpha^2} + \arccos \alpha - 1 - \frac{\pi}{2} \right) \right), \quad (5)$$

wo  $\alpha = \frac{W}{2W_k}$  und  $r = \frac{2W_k}{kT}$ . Mit  $\alpha \sim 1$  finden wir  $\sim$  der Gl. (1) für den Exponentialfaktor.

<sup>13</sup> LYTTON, F. L., L. A. SHEPARD u. J. E. DORN; Trans. AIME **212**, 220 (1958).

<sup>14</sup> KOLMOGOROFF, A. N.; Math. Ann. **104**, 415 (1931); **108**, 149 (1933).

Für ein Wellenfeld  $H_F = \sum_{\omega} (\frac{1}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q^2)$ , das mit einem System  $W(y, \dot{y})$  gekoppelt ist, können wir, für kleine Ausschläge, schreiben

$$H = \sum_{\omega} (\frac{1}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q^2) + \sum_{\omega} \alpha(\omega) q y + W(y, \dot{y}). \quad (6)$$

Im Mittel muß gelten:

$$\overline{\frac{1}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q^2} = k T. \quad (7)$$

Mit einer vorgegebenen harmonischen Bewegung  $y = A \cos \Omega t$ , kann man sofort aus den Resonanzbeiträgen herleiten, daß

$$\frac{D(W)}{V(W)} = k T \left\{ \begin{array}{l} D = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{(\Delta W^2)}{2 \Delta t} \\ V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta W}{\Delta t} \end{array} \right\}. \quad (8)$$

Dies ist die wohlbekannte Einsteinsche Relation. Die Gl. (4) gibt dann den Boltzmann-Faktor  $\exp \left( -\frac{W}{k T} \right)$ . Dieser ist eine Folge davon, daß die Zufuhr und die Ausstrahlung der Energie durch dieselbe Kopplung stattfindet.

Das hier skizzierte Problem ist ganz analog mit dem von DONT<sup>15</sup> behandelten Problem. Eine strenge Begründung, daß das Modell Gl. (6) für ein System von Versetzungen und Gitterwellen ausreicht, muß man in einer Weiterentwicklung der Arbeiten von NABARRO<sup>15</sup> und ESHELBY<sup>16</sup> suchen. Grundsätzlich handelt es sich jedoch nur um lokalisierte Versetzungsschwingungen, die in gegenseitiger Wechselwirkung mit Gitterwellen stehen, was intuitiv unmittelbar zu der Gl. (6) führt. Eine Verwendung stochastischer Theorie auf Versetzungen sollte dann Gl. (2) anstatt Gl. (1) geben, was nicht mit den Angaben bei DONT<sup>15</sup> im Einklang ist.

DONT<sup>15</sup>s Berechnung des Diffusionskoeffizienten kann nicht kritisiert werden. In der Berechnung des Verlustkoeffizienten nimmt DONT<sup>15</sup> an, daß man mit einer guten Annäherung damit rechnen kann, daß jedes Element der Versetzung eine gleiche Menge von Energie ausstrahlt, als ob es ein Teil einer unendlichen starren schwingenden Versetzung wäre. Diese Annäherung ist nur dann gültig, wenn die Länge des oszillierenden

<sup>15</sup> NABARRO, F.R.N.: Proc. Roy. Soc. Lond. **209**, 278 (1951).

<sup>16</sup> ESHELBY, J.D.: Solid State Physics, Vol. 3. Edit. by F. SEITZ and D. TURNBULL. New York: Acad. Press Inc. Publ. 1956.

Versetzungsstücks im Verhältnis zu der Schallwellenlänge im umgebenden Medium der gegebenen Frequenz groß ist. Die Länge der Übersetzung ist ungefähr dieselbe wie die Schallwellenlänge der Frequenz, mit der die Versetzung im Peierlsschen Talgrund schwingt. Wenn die Versetzungsschwingung eine so große Energie bekommt, daß Übersetzungspaare sich bilden, ist die Frequenz niedriger. Die Oszillatorfrequenz bewegt sich gegen null wenn  $W \rightarrow 2W_k$ . Es ist darum eine Folge, daß die Donthsche Approximation nicht gültig ist für mittlere und höhere Oszillatorenenergien. Bei einer Umrechnung von der Donthschen Theorie, worin beachtet wird, daß  $D(W)$  und  $V(W)$  in derselben Näherung berechnet werden, muß man erwarten, daß eine Aktivierungsenergie  $W \simeq 2W_k$  folgt.

Für niedrige Oszillatorenenergien, wo die Donthsche Annäherungen gültig sind, befriedigt Gl. (5) die Boltzmannsche Verteilung.

Aus dem Forschungsinstitut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

## Propagation laws for null and type III gravitational waves

By

R. K. SACHS\*

With 1 Figure in the Text

(Received September 28, 1959)

Several algebraic characterizations of vacuum type III metric fields are discussed. A covariant integral conservation law is obtained by introducing a divergence free vector density that is uniquely determined by the metric and Riemann tensors of a type III metric. In a region where the gravitational field is of type III almost everywhere, the vector density vanishes at a point if and only if the Riemann tensor vanishes there. The conserved quantity has the dimensions of energy but is probably not simply related to energy in the ordinary sense. The conservation law is interpreted as a HUYGHEN'S principle for an intensity measured by measuring the relative accelerations due to the gravitational field. It is compared to a previously derived action conservation law for a classical, general relativistic electromagnetic field and with a covariant action conservation law that is valid in null (degenerate type II) metrics. Further propagation laws for null and type III waves are given under the assumption that the wave vector is hypersurface orthogonal. It is shown that in linear approximation the far and semi-far fields of a radiating quadrupole are null and type III respectively; the form of the conservation laws in these linearized metrics is discussed. In an appendix a "strongly" conserved form of the tensor of BEL and ROBINSON is suggested.

### I. Introduction

At a point the Riemann tensor of a vacuum metric field determines, in general, certain preferred scalars, directions, and plane elements<sup>1,2</sup>. To understand the geometric properties of these quantities we must supplement a knowledge of their algebraic relations with information about their analytic behaviour as determined, for example, from the Bianchi identities. Some analytic properties of degenerate type II vacuum metrics ("null metrics") have been investigated<sup>3,4</sup>, and we can use the information obtained to construct a covariant integral conservation law for the action of such metrics<sup>5-7</sup>; this conservation law is

\* Flick Exchange Fellow.

<sup>1</sup> PETROV, A. S.: Kazan Univ. Reports **114**, Book 8, 55 (1954).

<sup>2</sup> PIRANI, F. A. E.: Phys. Rev. **105**, 1089 (1957).

<sup>3</sup> LICHNEROWICZ, A.: C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 893 (1958).

<sup>4</sup> BEL, L.: C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 1094 (1958).

<sup>5</sup> EHLERS, J., and R. SACHS: Z. Physik **155**, 498 (1959).

<sup>6</sup> LICHNEROWICZ, A.: Report to the Royaumont Conference 1959.

<sup>7</sup> BEL, L.: Report to the Royaumont Conference 1959.

closely related to the propagation law for discontinuities in the Riemann tensor considered by STELLMACHER and others<sup>8-10</sup>.

This paper is a report on a somewhat similar conservation law, for a quantity having the dimensions of energy, valid in vacuum metrics of type III. The conservation law implies, in particular, that the average magnitude of the relative accelerations imposed by a type III wave bundle\* on neighboring test particles whose world lines are orthogonal to any hypersurface that intersects the bundle is inversely proportional to the volume of the hypersurface. While the relation—if any—between the conserved quantity and energy in the usual sense is at present very obscure, it seems reasonable to attach some importance to a covariant conservation law that involves only geometric objects uniquely defined by the metric tensor and its derivatives.

We shall use the natural units  $\kappa=c=1$ . Latin indices run from 1 to 4; the metric tensor has the signature  $+2$ ;  $u^a$  always denotes a unit timelike vector in the direction of some observer's (world) velocity. "\*" over a pair of antisymmetric indices denotes the usual dual operation—for example,  $W_{ab}^* = (\sqrt{-g/2}) \delta_{ab cd} W^{cd}$ , where  $\delta_{ab cd}$  is the alternating symbol. The two basic properties of the dual operation are

$$W_{ab}^{\Sigma} = -W_{ab}^{\Sigma} \quad (I.1)$$

and (II, p. 239)

$$W_{ab}^{\Sigma} X^{I cb} - W^{\Sigma *}_{ab} X^I_{ab} = (1/2) \delta_a^c W^{\Sigma lm} X^I_{lm}, \quad (I.2)$$

where  $\Sigma$  and  $I$  are collective indices of any sort. Unless otherwise specified we shall consider only vacuum fields

$$R_{ab} = 0 \Rightarrow R_{abcd} = -R_{ab cd}^*. \quad (I.3)$$

## II. Action conservation laws in null fields

We summarize those result of<sup>5</sup> which are relevant to this paper.

**a) Electromagnetic Fields.** An electromagnetic field is called a null field if its stress energy tensor  $T^{ab}$  has the algebraic form

$$T^{ab} = \mu k^a k^b. \quad (II.1)$$

\* The term "wave bundle" seems appropriate in view of the following results.

<sup>8</sup> STELLMACHER, F.K.: Math. Ann. **115**, 741 (1933).

<sup>9</sup> TRAUTMAN, A.: C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1500 (1958).

<sup>10</sup> TREDER, H.: Ann. Physik **7** (2, H. 5—6), 225 (1958).

<sup>11</sup> SYNGE, J.L.: Relativity; The Special Theory. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1956.

$\mu \geq 0$  and vanishes only if the field  $F_{ab}$  itself vanishes. In a null field the electric and magnetic vectors are equal in magnitude and perpendicular:

$$F_{ab}F^{ab} = 0, \quad F_{ab}F^{ab} = 0. \quad (\text{II.2})$$

The properties of the stress energy tensor

$$T^{ab}g_{ab} = 0, \quad T^{ab}_{;b} = 0 \quad (\text{II.3})$$

imply  $k_a k^a = 0$  and  $k_{a;b} k^b \sim k_a$ . Thus  $k^a$  is the tangent vector to a congruence of lightlike geodesics; without loss of generality we can require

$$k_{a;b} k^b = 0. \quad (\text{II.4})$$

Then  $\mu$  and  $k^a$  are still arbitrary up to a "restricted parameter transformation" induced by any scalar  $A \neq 0$  for which  $A_{,a} k^a = 0$ :

$$\mu' = A^{-2} \mu, \quad k'^a = A k^a. \quad (\text{II.5})$$

The transformations (II.5) correspond to choosing different preferred parameters along the various null geodesics with tangent  $k^a$ ; if  $A_{,a} k^a \neq 0$  we shall refer to a transformation like (II.5) simply as a parameter transformation.

With the convention (II.4) eq. (II.3) implies

$$(\sqrt{-g} \mu k^a)_{,a} = 0. \quad (\text{II.6})$$

Integrating eq. (II.6) over a wave bundle—e.g. a four dimensional region bounded by a tube  $D$  that contains at every point the  $k^a$  direction and by two sections  $B$  and  $C$  through the tube (fig. 1)—we obtain from GAUSS' theorem

$$\int_B d^* S_a k^a \mu \sqrt{-g} = \int_C d^* S_a k^a \mu \sqrt{-g}. \quad (\text{II.7})$$

Eq. (II.7) is a scalar under coordinate transformations but is not invariant under parameter transformations. To interpret this lack of invariance we introduce a suitably generalized notion of frequency. To an observer at the point  $x^a$  moving along a geodesic with unit tangent  $u^a$  we assign the frequency  $f(x^a, u^a)$  defined as 1/2 the inverse eigentime interval the observer measures between the next two zero intensity points of the electromagnetic wave. We shall here consider only the rather special case of "locally monochromatic plane" waves; we suppose that there is some one choice of  $k^a$  consistent with eqs. (II.4) and (II.4) such that for all points and all velocities

$$f(x, u) = -u_a k^a, \quad (\text{II.8})$$

to sufficiently good approximation. For the appropriate procedure when the simplifying assumption (II.8) or some similar assumption is not applicable, and an ambiguity arises, see <sup>5</sup>.

Using eq. (II.8) we can rewrite eq. (II.7):

$$\int_B d^* S_a k^a \big| = g U f^{-2} = \int_C d^* S_a k^a \big| = g U f^{-2} = \text{action of the bundle.} \quad (\text{II.9})$$

Here  $U(u^a)$  is the energy density of the electromagnetic field, related to the electric field  $E^b(u^a) = F^{bc} u_c$  by the equation

$$U = E_a E^a. \quad (\text{II.10})$$

We shall in the following always indicate in their original definition which quantities are functions of an *ad hoc* introduced vector field  $u^a$ ; the action (II.9) is independent of  $u^a$ .

To see that the name action is appropriate for the integral (II.9) we specialize the velocity  $u^a$  to lie in the hypersurface  $B$ , which is assumed timelike. Then  $d^* S_a k^a \big| = \overline{g U f^{-2}} = U f^{-1} (dA_{\perp} d\tau)$ , where  $dA_{\perp}$  is the two dimensional area element perpendicular to the wave direction in the three-space of the observer and  $d\tau$  is his element of eigentime. The fact that the action conservation law (II.9) is applicable only to null fields is perhaps rather satisfactory than otherwise since the conservation law for photon number is valid in quantum field theory only under similar restrictions. On the other hand, the specialization to locally monochromatic plane waves is a serious restriction. Eq. (II.9) can also be applied to a discussion of the measurement of cosmological distances: observers who measure the same frequency as was emitted by the source measure an intensity inversely proportional to the area; if they do not measure the original frequency they must correct by a factor  $f^{-2}$ .

If  $k^a$  happens to be hypersurface-orthogonal, the electromagnetic field equations imply a further propagation law. Suppose, in fact, that  $k_{[a,b} k_{c]} = 0$  and that eq. (II.4) holds. Then

$$(\mu^{-\frac{1}{2}} F_{ab})_{;c} k^c = 0. \quad (\text{II.11})$$

This might be called a polarization propagation law: if we evaluate the electric field with respect to a four-velocity  $u^a$  that is parallel propagated along the wave vector  $k^a$  then the unit vector in the direction of the electric field is parallel propagated along the wave vector as well.

**b) Gravitational Fields.** Because of the beautiful analogy pointed out by PIRANI between electromagnetic and gravitational null fields, the latter can be discussed by very similar methods. We number corresponding equations with the same number and a prime.

A defining property of null metrics is that the tensor  $T^{abcd} = 2R^{aibj}R^c_{\phantom{c}i}{}^d_{\phantom{d}j}$  has the algebraic form\*

$$T^{abcd} = \nu k^a k^b k^c k^d. \quad (\text{II.1}')$$

$\nu \geq 0$  vanishes if and only if  $R^{abcd}$  itself vanishes. Eq. (II.1') implies

$$R_{abcd}R^{cdef} = 0 \Leftrightarrow R_{abcd}{}^*R^{cdef} = 0 \quad (\text{II.2}')$$

where we have used also eq. (I.3). The full Bianchi identities and the first half of eq. (II.2') imply

$$T^{abcd}g_{cd} = 0, \quad T^{abcd}{}_{;d} = 0. \quad (\text{II.3}')$$

The restrictions these equations impose on the vector  $k^a$  are exactly the same as in the electromagnetic case. We therefore again impose the condition (II.4). Then  $\nu$  and  $k^a$  are still arbitrary up to the restricted parameter transformations ( $A \neq 0$ ,  $A_{;b}k^b = 0$ )

$$\nu' = \nu A^{-1}, \quad k'^a = A k^a. \quad (\text{II.5}')$$

With the convention (II.4) eqs. (II.1') and (II.3') imply

$$(\sqrt{-g} \nu k^a)_{;a} = 0. \quad (\text{II.6}')$$

Integrating over the same type of region as before (fig. 1) gives

$$\int_B d^* S_a k^a \nu \sqrt{-g} = \int_C d^* S_a k^a \nu \sqrt{-g}. \quad (\text{II.7}')$$

Among the known null gravitational fields<sup>12</sup> there are some in which eq. (II.8) can be made to hold exactly, by a suitable choice of parameters, for all  $x^a$  and  $u^a$ . If we again restrict our attention to null fields where eq. (II.8) can be imposed we can write

$$\left. \begin{aligned} \int_B d^* S_a k^a \sqrt{-g} V f^4 &= \int_C d^* S_a k^a \sqrt{-g} V f^4 \\ &= \text{action of the wave bundle.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.9}')$$

Here  $V(u^a)$  can be defined in terms of the tensor  $E_{kl}(u^a) = R_{kail} u^a u^b$  that determines the relative accelerations of nearby test particles<sup>2</sup>:

$$V = 2E_{ab}E^{ab}. \quad (\text{II.10}')$$

$E_{ab}$  itself has the algebraic form

$$2E_{ab} = f^2 (\xi_a \xi_b - \eta_a \eta_b) \quad (\text{II.12})$$

where  $\xi_a(u^b)$  and  $\eta_a(u^b)$  are unit vectors perpendicular to each other, to  $u_a$ , and to  $k_a$ . The action (II.9') is independent of  $u^a$ .

\* For a generalization of  $T^{abcd}$  to any vacuum metric and an intuitive interpretation of eq. (II.2') see the appendix.

<sup>12</sup> ROBINSON, I.: Report to the Royaumont Conference 1959.

Unlike the electromagnetic action the gravitational action cannot at present be interpreted by discussing its change during an absorption or emission process. However, eq. (II.10') indicates how to measure the gravitational action by means of test particles that do not react on the gravitational field. An interesting difference between the two conservation laws (II.9) and (II.9') is that the electromagnetic action density splits naturally into the energy density and the factor  $f^{-1}$  while the gravitational action density splits into the measurable quantity  $V$ , which has the dimensions energy per unit area per unit volume, and the factor  $f^{-3}$ .

If  $k_{[a,b}k_{c]}=0$  and we impose the parameter condition (II.4) we obtain the equation analogous to (II.11):

$$(v^{-\frac{1}{2}}R_{abcd})_{;c}k^e=0. \quad (\text{II.11}')$$

Eq. (II.11') implies, in particular, that the vectors  $\xi_a$  and  $\eta_a$ , evaluated with respect to a four-velocity that is parallel propagated along the wave vector, are themselves parallel propagated along the wave vector.

### III. Algebraic properties of type III metrics\*

Turning now to vacuum type III metrics, we remark that the Riemann tensor of such a metric can be written in a convenient form by introducing a scalar  $\sigma$ , two unit spacelike vectors  $v^a$  and  $w^a$ , the lightlike wave vector  $k^a$ , and another lightlike vector  $m^a$  *via* the equations

$$g^{ab}=v^av^b+w^aw^b+2k^{(a}m^{b)}, \quad (\text{III.1})$$

$$R_{abcd}=\sigma(v_{ab}m_{cd}+v_{cd}m_{ab}-v_{ab}^*m_{cd}^*-v_{cd}^*m_{ab}^*), \quad (\text{III.2})$$

where  $v_{ab}=2v_{[a}k_{b]}$  and  $m_{ab}=2k_{[a}m_{b]}$ .

Eq. (III.1) implies that  $v_a$  and  $w_a$  are orthogonal to each other, to  $k_a$ , and to  $m_a$  and that  $k_am^a=1$ . That a vacuum Riemann tensor of type III actually permits a representation (III.2) follows from inspection of the normal form of such a Riemann tensor. Conversely, eqs. (III.1), (III.2) (and  $\sigma \neq 0$ ) imply the equations

$$R_{abcd} \neq 0, \quad R_{abcd}R^{cde f} \neq 0, \quad R_{abcd}R^{cde f}R_{efgh}=0 \quad (\text{III.3})$$

that characterize type III\*\*. Thus a vacuum Riemann tensor is of type III if and only if it permits the representation (III.1), (III.2).

\* We use throughout this section the results of <sup>1</sup>, <sup>2</sup>, and <sup>13</sup>.

\*\* A convenient characterization of types by means of minimal equations, which includes the characterization (III.3), was pointed out to the author by Dr. J. EHLERS.

<sup>13</sup> KUNDT, W.: Diss. Hamburg 1959.

If we restrict our attention to an orientable region in which the future light cone is distinguishable from the past light cone, we can exclude reflections of  $v^a$  and  $w^a$  by requiring first  $v_a w_b k_c m_d \delta^{abcd} > 0$  and second that  $k^a$  is directed along the future light cone. Then the scalar  $\sigma$  and the vectors  $v_a$ ,  $w_a$ ,  $k_a$ , and  $m_a$  are unique up to the parameter transformations induced by  $A \neq 0$ :

$$\sigma' = A^{-1} \sigma, \quad k'^a = A k^a, \quad m'^a = A^{-1} m^a. \quad (\text{III.4})$$

These parameter transformations leave the vector  $\sigma k^a$ , which plays an important role in the following, invariant.

In order to actually determine whether a given Riemann tensor is of type III and to calculate the value of  $\sigma$  in a given parameter frame it is convenient to use the

*theorem:* a vacuum metric is of type III if and only if there exists a vector  $k_a \neq 0$  and a tensor  $V_{cd} \neq 0$  such that

$$k^a R_{abcd} = k_b V_{cd}; \quad (\text{III.5})$$

$k^a$  is necessarily equal to the wave vector up to a parameter transformation. In fact, eqs. (III.1) and (III.2) imply that  $k^a$  and  $V_{cd} = -\sigma v_{cd}$  obey eq. (III.5) and that any vector which obeys (III.5) is proportional to  $k^a$  as defined in (III.1), (III.2). If, conversely, (III.5) holds then the symmetry properties of the Riemann tensor imply  $k_a k^a = 0$ ,  $V_{cd} = 0$  and therefore

$$V^{[ab} k^c] = 0 \Leftrightarrow V^{ab} k_b = 0, \quad V^{ab} k_b = 0 \Leftrightarrow V^{[ab} k^c] = 0. \quad (\text{III.6})$$

Let us now apply the identity (I.2) to the Riemann tensor:

$$g^{dj} (R_{abcd} R_{efhj} - R_{abhd} R_{efcj}) = (g_{ch}/2) R_{ablm} R_{ef}{}^{lm}; \quad (\text{III.7})$$

multiplying eq. (III.7) first by  $k^c$  and then by  $k^c R^{pqab}$  and using eqs. (I.3), (III.5), and (III.6) gives again the characterization (III.3); q.e.d.

As a first corollary we obtain a formula relating  $V_{cd}$ ,  $k_c$ , and  $\sigma$ :

$$V^{ab} V_b{}^c = \sigma^2 k^a k^c. \quad (\text{III.8})$$

A corollary to the theorem and the results of<sup>3</sup> is that any vacuum metric which permits a vector  $k_a$  such that  $k_{a;b} = k_a q_b$  is null or type III respectively when  $q_{[a,b]}$  is zero or non-zero respectively; in the former case the metric necessarily permits a covariant constant vector pro-

portional to  $k_a$ . This second corollary is proved by taking the skew symmetric second derivatives of  $k_a$ .

To see a physical interpretation of the vector  $\sigma k^a$  consider a test particle whose world velocity  $u^a$  lies in the plane spanned by  $k^a$  and  $m^a$ ; from  $u^a u_a = -1$ , eq. (III.1), and eq. (III.2) we can infer the form of the relative acceleration tensor  $E_{ab}(u^i)$ :

$$E_{ab} = \sigma k^c u_c (\xi'_a \xi'_b - \eta'_a \eta'_b). \quad (\text{III.9})$$

Here  $\xi'_a(u^i)$  and  $\eta'_a(u^i)$  are unit vectors orthogonal to each other and to  $u^a$ . They lie in the plane spanned by  $v_a$  and the spatial projection  $k_a + u_a u_b k^b$  of the wave vector; they are not orthogonal to this spatial projection but lie at an angle of  $45^\circ$  (or  $135^\circ$ ) to it and to  $v^a$ ; in this sense the wave is not transversely polarized. Eq. (III.9) states that  $|\sigma k^a u_a|$  is the magnitude of the relative accelerations per unit distance induced by the gravitational field<sup>\*</sup>. This magnitude can be altered arbitrarily by altering the direction of  $u^a$  in the  $k^{[a} m^{b]}$  plane, but not without simultaneously altering the frequency defined in section II by a factor which is, in first approximation, the same.

#### IV. Analytic properties of type III metrics

We wish now to show that a metric which is of type III throughout some region also obeys laws similar to (II.4), (II.6), and (II.11). We do not exclude the possibility that the Riemann tensor vanishes at some points in the region under consideration but do suppose that at such points the quantities we are working with can be defined by continuity. Then  $\sigma$  vanishes at precisely those points where the Riemann tensor vanishes; by a suitable choice of parameters we can always impose  $\sigma \geq 0$ .

Using the full Bianchi identities for a vacuum metric

$$R^{ab\,cd}{}_{;d} = 0 \Leftrightarrow R_{ab\,[c\,d\,;e]} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

in eq. (III.2) and multiplying by suitable combinations of the vectors  $v_a, w_a, k_a$ , and  $m_a$  leads to twelve algebraically independent scalar equations. Two of these equations are

$$\left. \begin{aligned} R^{ab\,cd}{}_{;d} k_a w_b v_c = 0 &\Rightarrow w^a k_{a;b} k^b = 0, \\ R^{ab\,cd}{}_{;d} k_a v_b v_c = 0 &\Rightarrow v^a k_{a;b} k^b = 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.2})$$

<sup>\*</sup> For a discussion of the accelerations relative to a test particle whose velocity is not in the plane spanned by  $k_a$  and  $m_a$  see the appendix.

Together with eq. (III.1) eq. (IV.2) implies that  $k_{a;b}k^b \sim k_a$ , e.g., the curves to which  $k^a$  is tangent are lightlike geodesics<sup>\*</sup>. A third relation of interest is the propagation equation

$$R^{ab}{}_{cd}{}_{;a}v^am_bk_c=0 \Rightarrow (\sqrt{-g}\sigma k^a)_{;a}=0. \quad (\text{IV.3})$$

Eq. (IV.3) implies that the Riemann tensor is zero at a point only if it is zero along the entire null geodesic with tangent  $k^a$  that passes

through the point; the zeros of the wave profile are propagated in the direction of the wave vector and a HUYGHEN'S principle<sup>14</sup> holds.

To obtain quantitative information from eq. (IV.3) we can integrate over the same type of region as before (Fig. 1). The integral over  $D$  cancels pointwise and by suitably orienting the normals to  $B$  and  $C$  we have

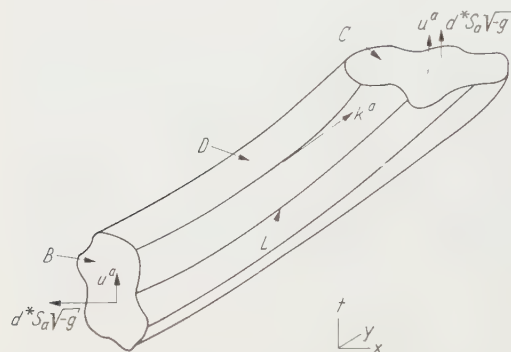


Fig. 1. An electromagnetic, gravitational null, or gravitational type III wave bundle. One space dimension is suppressed.  $B$  is shown timelike,  $C$  spacelike. The lines  $L$  are null geodesics

$$\left. \begin{aligned} \int_B d^* S_a k^a \sqrt{-g} \sigma &= \int_C d^* S_a k^a \sqrt{-g} \sigma \\ &= \text{characteristic length of the bundle.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.4})$$

The integrals in eq. (IV.4) are scalars invariant under parameter transformations; therefore their dimensions are uniquely determined and, in the natural units, are those of a length. While energy also has the dimension length in such units, no direct relationship between eq. (IV.4) and the energy conservation laws of Lorentz covariant theories is known. We have therefore adopted the neutral term "characteristic length" for the constant uniquely associated with a given bundle by an integral (IV.4) over any hypersurface that intersects the bundle.

By making various special choices of the hypersurfaces  $B$  and  $C$  and using eq. (III.9) we can give various interpretations of eq. (IV.4),

<sup>\*</sup> This rather pretty result was apparently first derived by BEL in <sup>15</sup>, <sup>16</sup>, <sup>17</sup>; Dr. BEL has independently considered the propagation law (IV.3) and the role played by parameter transformations in all these laws (private communication).

<sup>14</sup> COURANT, R., and D. HILBERT: *Methoden der Mathematischen Physik*, Bd. 2, S. 169. Berlin: Springer 1937.

<sup>15</sup> BEL, L.: C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 3015 (1958).

<sup>16</sup> BEL, L.: C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 2096 (1958).

<sup>17</sup> BEL, L.: C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 2561 (1959).

including the interpretation mentioned in the introduction. Another interpretation is obtained by choosing  $D$  to have a very small "cross section" and  $B$  and  $C$  timelike. Then  $d^* S_a k^a \sqrt{-g} \sigma = d\tau dA_\perp \sigma k^a u_a$ , where  $u_a$  is the velocity of an observer moving in  $B$  (or  $C$ ) and  $d\tau, dA_\perp$  are the quantities defined in section II. If, in particular, we consider two observers on  $B$  and  $C$  respectively who measure the same eigentime of transversal for the wave bundle bounded by  $D$ , eq. (IV.4) implies the "inverse square" law

$$dA_\perp \sigma k^a u_a = dA'_\perp (\sigma k^a u_a)', \quad (\text{IV.5})$$

for the magnitude of the measured relative accelerations; here the unprimed and primed quantities refer to observers on  $B$  and  $C$  respectively.

When the wave vector of a type III wave is hypersurface orthogonal we can give geometric interpretations of two further scalar equations that follow from the Bianchi identities, e.g.

$$R^{abc d}{}_{;a} v_a w_b v_c = 0 \Rightarrow v^c w_{c;d} k^d = 0, \quad (\text{IV.6})$$

$$R^{abc d}{}_{;a} k_a w_b m_c = 0 \Rightarrow k_{(a;b)} v^b w^a = 0. \quad (\text{IV.7})$$

From these we obtain the propagation law

$$k_{[a;b} k_{c]} = 0 \quad \text{and} \quad k_{a;b} k^b = 0 \Rightarrow v_{a;b} k^c = 0. \quad (\text{IV.8})$$

Moreover, we infer that a type III metric with hypersurface orthogonal wave vector the (simple) bivector  $v_{ab}$  is both surface forming and surface orthogonal<sup>18</sup>:

$$k_{[n;b} k_{c]} = 0 \Rightarrow v^{ab}{}_{;b} v_{ac}^* = 0, \quad v^{ab}{}_{;b} v_{ac} = 0. \quad (\text{IV.9})$$

To prove eqs. (IV.8) and (IV.9) we choose the parameters in such a way that  $k_{[a;b]} = 0$  ( $\Rightarrow k_{a;b} k^b = 0$ ) and utilize eqs. (III.1), (III.2), (IV.2), (IV.6), and (IV.7) to prove that eqs. (IV.8) and (IV.9) hold with this choice of parameters. Since eq. (IV.8) is invariant under restricted parameter transformations and eq. (IV.9) is invariant under all parameter transformations, we obtain the desired results.

## V. The linearized field of a radiating quadrupole

Eq. (II.6') implies, by the same reasoning that was used in connection with eq. (IV.3), the inverse square law obtained from eq. (IV.5) by substituting  $v$  for  $\sigma$ :

$$dA_\perp v k^a u_a = dA'_\perp (v k^a u_a)', \quad (\text{V.1})$$

<sup>18</sup> SCHOUTEN, J.A.: Ricci-Calculus. Berlin 1954.

for a metric which is null in some region and observers who measure the same eigentime of transversal for a given small wave bundle. An important difference between the two inverse square laws is that  $\nu$  is proportional to an expression quadratic in the Riemann tensor while  $\sigma$  is proportional to the Riemann tensor itself. In this section we show that in certain linearized metrics the Riemann tensor has the corresponding behaviour: in the far field region (neglecting terms that fall off as  $1/r^2$  or faster) it is degenerate type II\* and  $\nu$  is inversely proportional to the square of the radius; in the semi-far-field region (neglecting terms that fall off as  $1/r^3$  or faster) it is type III and  $\sigma$  is inversely proportional to the square of the radius. The agreement between the structure of the conservation laws on the one hand and the asymptotic behaviour of the Riemann tensor in these linearized metrics on the other suggests that there may be exact metrics in which a gravitational wave frees itself from its sources by a similar two-stage process.

We use the methods and results of<sup>19</sup>. Let the formal expansion of the metric be  $g^{ab} = \eta^{ab} + \lambda h^{ab} + \dots$  where  $\eta^{ab}$  is the Lorentz metric; all raising or lowering of indices in this section is done with the Lorentz metric; we carry all calculations only to first non-vanishing order in the expansion parameter  $\lambda$ .

We look for a solution  $h^{ab}$  of the linearized field equations that is singular along a single world line  $z^a(\tau)$  whose tangent vector  $u^a = dz^a/d\tau$  is constant,  $du^a/d\tau = 0$ ; we choose  $\tau$  as the proper time,  $u^a u_a = -1$ . The mass and intrinsic angular momentum of such a source are constrained to be constants by the linearized field equations<sup>19</sup>; the field they produce therefore has no influence on the far-field and semi-far-field terms that we wish to calculate. It is this fact that makes reasonable the introduction of the term "semi-far-field", at least in the linearized theory.

To obtain a quadrupole solution, let  $l^a = x^a - z^a(\tau_r)$  where the retarded proper time  $\tau_r$  is defined by the equations  $l^a l_a = 0$  and  $l^4 > 0$ ; let  $r = -l^a u_a$  be the radius; and let  $Q^{abcd}(\tau)$  be a tensor that has all the symmetry properties of the Riemann tensor in vacuum—e.g.,  $Q^{abcd} = Q^{[ab][cd]}$ ,  $Q^{ab}{}_{;c} = 0$ , and  $Q^{ab}{}_{;ac} = 0$ . Then a quadrupole solution of the linearized field equations is

$$h^{ab} = \{Q^{abij}(\tau_r)/r\}_{,ij}. \quad (\text{V.2})$$

By considering the near-field ( $1/r^5$ ) terms in the linearized Riemann tensor,

$$R_{abcd} = \lambda(h_{d[a,b]c} - h_{c[a,b]d}), \quad (\text{V.3})$$

\* This result was pointed out in<sup>9</sup>, where the relationship between STELLMACHER's conservation law and the asymptotic behaviour of discontinuities in the Riemann tensor is also discussed.

<sup>19</sup> SACHS, R., and P. G. BERGMANN: Phys. Rev. **112**, 674 (1958).

we can identify the five components  $Q^{aibj}u_iu_j$  with the usual "electric-type" quadrupole moments due to deviations of the mass distribution from spherical symmetry; similarly,  $Q^{aibj}u_iu_j$  are the five "magnetic-type" quadrupole moments due to differential rotations of the source. Every component of  $Q^{aibj}$  is equal to one of these ten up to a sign.

The far-field and semi-field terms in the Riemann tensor can be calculated from eqs. (V.2), (V.3), and  $\tau_{r,a} = -l_a/r$ . We write it in the form

$$R_{abcd} = \lambda [(1/r) F_{abcd} + (1/r^2) G_{abcd} + O(1/r^3)], \quad (\text{V.4})$$

where the functions  $F_{abcd}$  and  $G_{abcd}$  have the same value at all points of any one of the lines,  $L$ , with tangent vector  $l_a$ .  $O(1/r^N)$  means a term that remains less than constant/ $r^N$  in the limit  $r \rightarrow \infty$ ,  $t \rightarrow \infty$  taken along a fixed line  $L$ .

With the further abbreviations  $k^a = l^a/r$  and

$$E'_{bd} = -2[d^4 Q_{bij}/d\tau^4]_{\tau=\tau_r} k^i k^j, \quad (\text{V.5})$$

an explicit form for  $F_{abcd}$  is

$$F_{abcd} = k_{[a} E'_{b]} [d k_{c]}. \quad (\text{V.6})$$

The symmetry properties of  $Q^{bij}$  and eqs. (V.5), (V.6) imply

$$k^a F_{abcd} = 0; \quad (\text{V.7})$$

thus, by eq. (V.4) and the theorem of §3, the Riemann tensor in the far-field region is degenerate type II with a wave vector proportional to  $k^a$ . Choosing as wave vector  $k^a$  itself and using eq. (II.1') gives

$$v k^a = \lambda^2 (1/r^2) E'_{ij} E'^{ij} k^a. \quad (\text{V.8})$$

The conserved quantity  $v k^a$  is quadratic in the fourth time derivatives of the quadrupole moments; its first non-vanishing term is quadratic in the expansion parameter  $\lambda$ .

The corresponding explicit form of  $G_{abcd}$  is lengthy; we need only the relations

$$k^a G_{abcd} = 2k_b k_{[c} v'_{d]}, \quad v'_d = 2[d^3 Q_{dijn}/d\tau^3]_{\tau=\tau_r} k^i u^j k^n. \quad (\text{V.9})$$

From the theorem of section III and eqs. (V.4), (V.7), and (V.9) we conclude that the metric is type III in the semi-far-field-region. Using eq. (III.8) we obtain for  $\sigma k^a$

$$\sigma k^a = \lambda (1/r^2) \sqrt{v'_b v'^b} k^a, \quad (\text{V.10})$$

independent of the choice of parameters. The conserved quantity depends on the third time derivatives of the quadrupole moments; it is independent of the value of  $F_{abcd}$  and the fourth time derivatives of the quadrupole moments. The fact that the dominant term in  $\sigma k^a$  is linear, rather than quadratic, in the expansion parameter seems to rule out the possibility of relating, within the framework of the fast motion approximation, an integral over  $\sigma k^a$  to any sort of radiation reaction effects.

The inverse square laws (IV.5) and (V.1) take on their elementary form in the linearized metrics under discussion because the only term in eqs. (V.10) and (V.8) that is not constant along a fixed line  $L$  is the  $1/r^2$  term that has been explicitly split off. Two observers at different points on the same line  $L$  who are both moving with the velocity  $u^a = dz^a/d\tau$  will measure the same eigentime of transversal for a given small wave bundle and a perpendicular two-dimensional spatial area for this bundle that is proportional to  $r^2$ ; therefore (V.10) implies (IV.5) and (V.8) implies (V.1).

To summarize, the discussion of the far-field and semi-far-field of a radiating quadrupole in the linearized approximation has led to the consideration of two separate conservation laws. The action conservation law is obtained by neglecting terms of  $O(1/r^2)$  in the Riemann tensor and treating the field as a null wave; the other conservation law is obtained by neglecting terms of  $O(1/r^3)$  and treating the metric as a type III wave. Both conserved quantities depend in a complicated way on the dynamical properties of the source. The action is quadratic in the expansion parameter, but the characteristic length is linear in this expansion parameter.

## VI. Conclusion

We have given a covariant conservation law applicable to vacuum type III metrics; interpreted this law in terms of the relative accelerations caused by the gravitational field; and compared the conservation law to the formally similar law of conservation of action of a null wave. The fact that the "magnitude" of a type III Riemann tensor is propagated along null geodesics and obeys a HUYGHEN'S principle substantiates the validity of the algebraic arguments used in <sup>2</sup> to identify a type III metric as a radiative one.

The detailed physical meaning of both conservation laws and their importance—or lack of importance—can probably be determined only by finding fully covariant relationships between the conserved quantities and changes in the internal dynamics of the sources of the

gravitational field. A further study of the joint algebraic and analytic properties of the Riemann and Ricci tensors is planned with this end in mind.

The author is indebted to the members of Professor Dr. PASCUAL JORDAN'S theoretical seminar at Hamburg University, especially Dr. J. EHLERS, Dr. W. KUNDT, and M. TRUMPER, for many illuminating discussions. Stimulating conversations with Dr. L. BEL were very helpful. The financial support of the Flick Exchange Fellowship is gratefully acknowledged.

## VII. Appendix the tensor of BEL and ROBINSON

Some of the foregoing results can be derived from a somewhat different point of view by using the tensor of BEL and ROBINSON\*,  $T^{abcd}$ , defined by

$$T^{abcd} = R^{aibj} R^c_{i,j} + R^{aibj} R^{*c}_{i,j} \quad (\text{VII.1})$$

in vacuum. It can be verified that when  $R_{ab} = 0$ ,  $T^{abcd}$  is fully symmetric in all indices, trace free, and divergence free:

$$T^{abcd} = T^{(abcd)}, \quad (\text{VII.2})$$

$$T^{abcd} g_{ab} = 0, \quad (\text{VII.3})$$

$$T^{abcd}_{;a} = 0. \quad (\text{VII.4})$$

Moreover the gravitational density  $V(u^a)$  associated with a given velocity  $u^{a15}$ :

$$V = T^{abcd} u_a u_b u_c u_d \quad (\text{VII.5})$$

is positive semi-definite and vanishes precisely when the Riemann tensor itself vanishes. In <sup>20, 21</sup> Bel has studied  $T^{abcd}$  and proposed an extension, which is however not divergence free, to the non-vacuum case. We mention here that there is at least one tensor that reduces to (VII.1) when  $R_{ab} = 0$  and is divergence free under all circumstances:

$$\left. \begin{aligned} T'^{abcd} &= Q^a(bcd) \\ Q^{abcd} &= 2R^{aibj} R^c_{i,j} + g^{ac} [2R^b_{j;d;j} - (4/3) R^{bd}_{;j;j} - (1/3) R^{ib} R^d_i - \\ &\quad - (1/2) R^{ijbk} R^d_{i,j,k} - 2R^{ab;d;c} + (4/3) R^{acid} R^b_i + (4/3) R^{bd;a;c}]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.6})$$

Because of the Ricci identity (<sup>22</sup> p. 30, where the opposite sign convention for the Riemann tensor is used),  $T'^{abcd}_{;a} = 0$ ; on setting  $R_{ab} = 0$  we find  $T'^{abcd} = T^{abcd}$ . However,  $T'^{abcd}$  does not in general possess the properties (VII.2), (VII.3), or  $T'^{abcd} u_a u_b u_c u_d = 0$ .

For the following, it is convenient to have an intuitive interpretation of the gravitational density in a vacuum metric. Consider a test particle moving along a geodesic world line with four-velocity  $u^a$ , e.g.,  $Du^a/d\tau = 0$ , where  $D/d\tau$  represents

\*  $T^{abcd}$  was introduced by BEL in <sup>4</sup> and independently studied and discussed in seminars by I. ROBINSON. It was independently studied by A. KOMAR.

<sup>20</sup> BEL, L.: C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 1297 (1959).

<sup>21</sup> BEL, L.: La Radiation Gravitationnelle. Paris 1959; printed notes.

<sup>22</sup> EISENHART, L. P.: Riemannian Geometry. Princeton: Princeton University Press 1949.

the covariant derivative with respect to proper time along the world line. Suppose the particle has a small angular momentum  $\vec{p}$  that obeys the equations  $\dot{p}_a u^a = 0$ ,  $D\vec{p}/d\tau = 0$ . We shall here use the vector notation with an arrow for any vector orthogonal to  $u_a$ . Consider a similar particle with angular momentum moving along a geodesic at a small spatial interval  $\vec{\delta x}$ . As is well known, the relative acceleration of the two test bodies is given by

$$D^2 \delta x / d\tau^2 = \vec{E}_{(g)}, \quad (\text{VII.7})$$

where  $E_{(g)}^a(u^a, \vec{\delta x}) = R^{aijk} u_i \delta x_j u_k$ . From our assumptions above it follows also that the difference  $\delta p^a$  between the angular momentum of the first body and the angular momentum of the second body parallel displaced along  $\vec{\delta x}$  obeys the equation

$$D \delta \vec{p} / d\tau = \vec{p} \times \vec{H}_{(g)}; \quad (\text{VII.8})$$

here  $\vec{\delta p}$  is the projection of  $\delta p^a$  perpendicular to  $u^a$ ,  $\vec{p}$  is the angular momentum of the first body,  $H_{(g)}^a(u^a, \vec{\delta x}) = R^{aijk} u_i \delta x_j u_k$ , and the right hand side of (VII.8) contains the usual vector product in the three space orthogonal to  $u^a$ . In the equations determining the relative accelerations and rotations of neighboring test particles the vectors  $\vec{E}_{(g)}$  and  $\vec{H}_{(g)}$  thus play a role similar to that played by the electric and magnetic vectors of electrodynamics in the corresponding equations determining the absolute accelerations and rotations of a test body whose charge to mass and gyromagnetic ratios are unity. From  $\vec{E}_{(g)}$  and  $\vec{H}_{(g)}$  we can construct a scalar that characterizes the magnitude of the relative accelerations and rotations per unit length for a given velocity  $u^a$  and a given direction  $\vec{\delta x} / |\vec{\delta x}|$ ,

$$V(u^a, \vec{\delta x} / |\vec{\delta x}|) = (1/2) (\vec{E}_{(g)}^2 + \vec{H}_{(g)}^2) / |\vec{\delta x}|^2, \quad (\text{VII.9})$$

and is formed like the energy density of electrodynamics. For the gravitational density (VII.5) we obtain

$$V(u^a) = 6 \bar{V}(u^a, \vec{\delta x} / |\vec{\delta x}|) \quad (\text{VII.10})$$

where the bar denotes an average over all spatial directions. This physical interpretation of the gravitational density  $V$  is simultaneously an interpretation of the tensor of BEL and ROBINSON—because of the symmetry property (VII.2)  $T^{abcd}$  is uniquely determined by the values of the gravitational density for various  $u^a$ .

The foregoing discussion and eq. (II.2') lead to a further analogy between electromagnetic and gravitational null fields: in a gravitational null field  $\vec{E}_{(g)}$  and  $\vec{H}_{(g)}$  are mutually perpendicular and equal in magnitude for all velocities and all  $\vec{\delta x}$ . In the null case  $T^{abcd}$  as defined by (VII.1) reduces to the form (II.1');  $\nu$  is related to the gravitational density by the equation

$$\nu (\dot{k}_a u^a)^4 = V(u^a). \quad (\text{VII.11})$$

The propagation law (II.6') follows directly from (VII.4).

The form of  $T^{abcd}$  in a vacuum type III metric can be calculated from eqs. (III.1) and (III.2) (compare<sup>16)</sup>:

$$T^{abcd} = P^{(abcd)}, \quad P^{abcd} = 4\sigma^2 [3g^{ab} - 8m^a \dot{k}^b] \dot{k}^c \dot{k}^d. \quad (\text{VII.12})$$

The fact that  $T^{abcd}{}_{;a} = 0$  again implies the propagation equations (IV.3). The form (VII.12) of  $T^{abc}{}_{;d}$  can also be used to elucidate and justify the interpretation of  $-\sigma k^a u_a$  as *the* magnitude of the Riemann tensor. Consider at a point the two-fold infinity of velocities  $u^a$  characterized by the fact that  $u^a k_a$  has some fixed value. Among all these  $u^a$  there is precisely one that lies in the  $m^{[a} k^{b]}$  plane. From (VII.12) we see that the gravitational density  $V$  is a minimum for this particular  $u_a$  and then takes on the value

$$(1/4) V_{\min}(u^a) = (-\sigma k^a u_a)^2. \quad (\text{VII.13})$$

Recalling our interpretation of  $V$ , we see that  $-\sigma k^a u_a$  is in principle measured as follows: the three components of the relative accelerations per unit distance and the three components of the relative rotations per unit distance for some observer are squared, added, and averaged over directions; the result is minimized among all those observers who have the same value of  $u^a k_a$  — these being those observers who, in certain simple cases, all measure the same frequency; the positive square root of  $3/4$  times this minimum value equals  $-\sigma u^a k_a$ . As remarked in <sup>2</sup> there is no similar minimum property which distinguishes between various  $u^a$  that all lie in the  $m^{[a} k^{b]}$  plane; by moving sufficiently fast in the direction of the wave an observer can manage to measure an arbitrarily small magnitude for the kinematic effects of the gravitational field.

From the Verschaffelt Laboratory of Experimental Physics, University of Gent

## Some experimental results on the angular intensity distributions of backscattering and transmission from an isotropic $P^{32}$ $\beta$ source on thick and thin plane scattering media

By

WILLIAM L. BUYS

With 6 Figures in the Text

(Received October 2, 1959)

The  $P^{32}$  saturation backscattering component, named side scattering by SELIGER, is verified and further investigated for thin Al foils in connection with transmission, by means of a simple small solid angle Geiger counter method. Variations occurring in the side scattering angular distribution, due to surface effects, are illustrated and can explain some errors in absolute beta counting, and are related to results reported by KANTER.

### Introduction

The angular intensity distribution (AID) of electron backscattering from thick planar samples of different  $Z$  materials, has been measured by SELIGER<sup>1</sup>. Using a  $P^{32}$   $\beta$  source, he interprets its results for lucite, aluminum and lead backscatterers as composed of two components: the first obeying the  $\cos \theta$  diffusion law, and the second, which he calls "side scattering" reaching its maximum theoretically for  $\theta = 90^\circ$ . This maximum, according to SELIGER, would be quite independent of  $Z$ , the atomic number of the material of the backscatterer.

An earlier measurement by BROWNELL<sup>2</sup>, using also a  $P^{32}$  source on different  $Z$  and thick backscatterers, failed to show this side scattering component although his results deviate from a pure  $\cos \theta$  law. The discrepancy being most important for the low  $Z$  material Aluminum.

The present work was started in order to measure the AID of backscattered  $P^{32}$   $\beta$ -rays from thick samples, and then to extend the method to thin foils so as to investigate the side scattering. It became evident to measure also the transmission.

Further it was known from absolute  $\beta$  activity measurements, especially with low energy  $\beta$  emitters, that uncleared error effects could be observed when using thin source supporting foils. The work reported

---

<sup>1</sup> SELIGER, H. H.: Phys. Rev. **88**, 408 (1952).

<sup>2</sup> BROWNELL, G. L.: Nucleonics **10** (6), 30 (1952).

here was mostly done during 1954, then laid aside, waiting to be continued with the help of the local linear electron accelerator in construction. In 1957 KANTER<sup>3</sup> reported results on the influence of surface reflectivity for 50 keV electrons, which appear related to effects reported here.

### Experimental method and technique

In order to observe the AID of backscattering from thick planar samples, a rotatable source-backscatterer frame was used in combination with a small solid angle geometry by collimating the radiation admitted to the detector. This method was used by SELIGER and before by BAKER and KATZ<sup>4</sup> who report its first use by JAFFE.

With the thick samples, having a thickness greater than the saturation thickness for backscattering, and for the first experiments with thin foils, the source was deposited on a separate thin foil serving as a source support. The backscatterer could be brought into contact with the source side of this foil. Later on a different source was deposited directly onto each foil individually.

To prepare the sources a small aliquot was taken from a high activity orthophosphoric acid solution, later this was a carrierfree orthophosphate solution in dilute HCl (PBS I Amersham) deposited on the foil and evaporated under an infrared heating lamp. No special precautions were taken to obtain the most homogeneous source and they were inspected visually. The sources were very thin with regard to the range corresponding to the mean energy of the  $\beta$  spectrum. Their activity amounted to a few microcurie. The dried source spot showed a diameter of 3 to 4 mm.

The source supporting foil was a PEP foil (poly-ethylene polymer as used for electron microscopy) as thin as 0,6 to 0,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , and having a diameter of 10 mm, fastened in the corresponding opening of a thin mica foil (1 mg/cm<sup>2</sup>) which was itself fixed to the rotatable frame.

Due to the finite source thickness and the presence of the source supporting foil and the frame, the AID around this source set-up will not be isotropic. As we need an isotropic source, correction factors had to be determined for each angle.

The first measurements were made in open room, as did SELIGER. The backscattering samples were circular, the diameter being 30 mm and the precision on their position in the frame was  $\pm 0,01$  mm. The source to counter distance could not exceed some 40 mm if appreciable degradation of the AID was to be avoided. The geometry was as follows: source to counter window distance = 40 mm; solid angle = 0,034 sterad;

<sup>3</sup> KANTER, H.: *Ann. Physik* **6** (XX), I (6), 144 (1957).

<sup>4</sup> BAKER, R. G., and L. KATZ: *Nucleonics* **11** (2), 14 (1953).

collimating angle  $= 39^\circ$ . The collimator placed in front of the Geiger counter window was changed during further experiments, the corresponding solid angle (SA) and collimation angle (CA) will be reported with the results. The bell-type Geiger counter's window had a thickness of  $1,8 \text{ mg/cm}^2$ . The total absorber between source and counter stopped all rays with energy lower than 65 keV. The axis of the collimating hole, parallel to the counter axis at 5 mm beneath it, admitted the radiation out of the cross section of the small glass ball ending the counter central wire. The angular range effectively usable was only  $75^\circ$  for the first make.

The counter voltage was stabilized to 1% and the room temperature did not deviate more than  $2^\circ$  around  $19^\circ \text{C}$ . The conventional counting apparatus was tested for over-all reliability during at least two  $\text{P}^{32}$  isotope half-lives and the fluctuations from day to day were found to vary up to 2% either of the finally drawn decay line. At one occasion a 5% deviation showed up, but remained uncleared.

The last reported series of measurements used a cylindrical vessel to contain the frame, and allowing to decrease the air pressure to the region of 0,02 to 0,04 mm Hg where interfering scattering effects were reduced to a very low level. The vessel with 25 cm diameter had a height of 13 cm. The solid angle was reduced to a  $3^\circ$  cone and the detector outside the cylinder was now a scintillation detector using a 3 mm thick NaI(Tl) crystal covered by an Al foil of  $2,7 \text{ mg/cm}^2$ . The RCA 6342 photomultiplier was followed by a linear amplifier and a discriminator whose bias was set to cut off most of the background, thereby fixing the lower limit of detected  $\beta$  energies to about 125 keV. A very thin rotatable frame in brass allowed foil tension adjustments to be made, its position could be set to better than  $0,5^\circ$  from outside the vessel, and the angular range covered nearly  $360^\circ$ . Foils of 10 to 20 mm height and 50 mm large, in the plane perpendicular to the rotation axis were then used.

### Experimental results

1. The corrected results of the source assembly AID are presented on Fig. 1. With this method there is some difficulty to determine the source excentricity. The experimental result is asymmetric. Assuming equal intensities for  $\theta = 0^\circ$  at both sides of the foil, owing to the minute thickness of the source support, we find within the range of the statistical precision that the AID follows a same line up to an angle of  $30^\circ$ , while the difference is not appreciable for higher angles. The observed maxima indicate only that the true maximum is at an angle of  $65^\circ$  or higher, due to the limited effective angular range.

Comparing the shape of the curves to later results, it follows that the equivalent foil thickness is well beneath  $2,7 \text{ mgcm}^{-2}$ . The source

thickness can only be said to be smaller than  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ . The source anisotropy correction factors, deduced from the asymmetric results, allow the correction of source defects, but as different backscatterers are to be brought into contact with this source, there remain error causes which cannot be corrected for in the case of thick backscatterers.

2. In order to measure the AID of thick backscatterer samples, the materials choosed were  $\text{Al}^{13}$ ,  $\text{Cu}^{29}$  and  $\text{Pb}^{82}$ . With a  $0.03$  sterad solid angle and a  $5$  microcurie source having a diameter of  $3 \text{ mm}$  the results drawn in solid lines on Fig. 2 were obtained after correction. As ordinate we have the net backscattered intensity in the direction  $\theta$  divided by the isotropic intensity, both extrapolated to zero absorber thickness. This quotient is called usually the backscattering coefficient. In fact it was assumed that for each angle this extrapolation coefficient was the same for both intensities nonobstant the difference in their spectral content. Owing to the fast increase in counting rate near zero absorber thickness with this geometry, the extrapolation to find the extrapolation factor was rather too arbitrarily. The  $\theta = 0$  direction corresponds to the outgoing normal to the source plane. Later subscripts  $b$  and  $t$  refer respectively to the backscattering and transmission sides.

The correction implies the counting loss and the anisotropy correction of the source. The curves on Fig. 1 are drawn through points

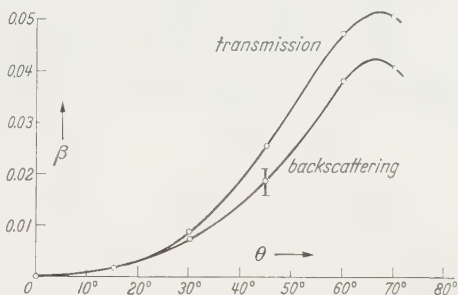


Fig. 1.  $\text{P}^{32}$  source assembly alone. Symmetrized and corrected AID. Collimation angle =  $39^\circ$ . Solid angle =  $0.03 \text{ st}$ .

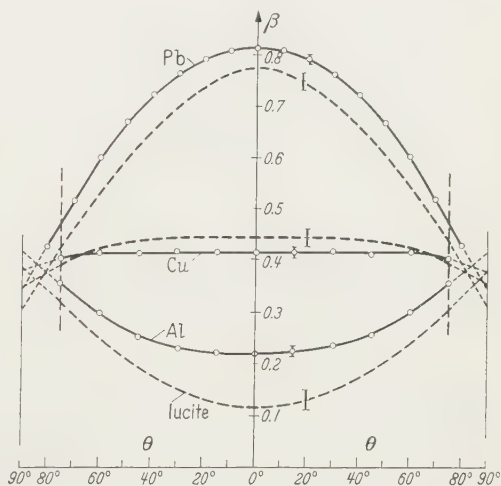


Fig. 2. Saturation backscattering AID for  $\text{P}^{32}$  source on Lead, Copper and Aluminum, compared to the results of SELIGER in broken line. The curves are extrapolated from  $75^\circ$  to  $90^\circ$ . The experimental  $\beta$  at  $90^\circ$  is undefined as the total intensity goes trough zero near  $\theta = 90^\circ$ . Symmetrized curves,  $\text{SA} = 0.03 \text{ st}$ .  $\text{CA} = 39^\circ$

obtained by plotting at  $+\theta$  and at  $-\theta$  on the diagram the same value found as the arithmetical mean value of the corrected results from the measurements at  $+\theta_b$  and at  $-\theta_b$ . This symmetrization is done for each presentation on the following figures, except on Fig. 4.

The statistical precision indicated on Fig. 2 is better than 1% for each curve, corresponding to immediately successive measurements. The vertical position of the curves, corresponding to measurements on successive days in general, may be in error of  $\pm 2\%$ , although probably

less. The curves in interrupted line are constructed from SELIGER's results, respectively for lucite, copper and lead, in order to allow a comparison.

3. The side scattering component of the backscattering can be investigated by decreasing the thickness of the backscatterer below its "saturation thickness", thus decreasing the intensity of the diffusion component. For such thin foils the AID of the diffusion component is not known with precision. We aimed to investigate the AID of the side scattering at great  $\theta$  for decreasing foil thickness, as far as allowed by our method.

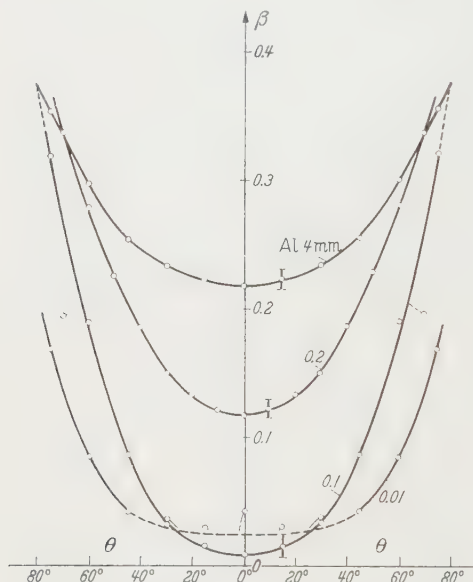


Fig. 3. Symmetrized backscattering AID for  $P^{32}$  radiation on thin aluminum foils. Same source.  $CA = 30^\circ$ .  $SA = 0.03$  st.

In a first series the same source assembly was used as before. Mainly aluminium foils were used, the minimum thickness was  $0.01$  mm or  $2.7 \text{ mg cm}^{-2}$ . The results of Fig. 3 correspond to a solid angle of  $0.03$  st. and a collimating angle of  $30^\circ$ . The curves for the thinnest foil does not appear on their place, due to a secondary effect which will be passed. An other source assembly was prepared and the results, Fig. 4, show yet a better behavior. The necessity for better conditions and correction become evident.

The extrapolated intensity at  $\theta = 90^\circ$  seems to remain at a same maximum value for the investigated range of foil thickness. Measurements on thin foils appear more sensitive to mechanical imperfections and source characteristics. The source material was deposited directly onto the foil from now and the angular range extended over  $360^\circ$  in

order to include also the transmission AID, which is necessary for a better correction of the results.

4. In Fig. 5 the experimental AID are presented for 4 foil thicknesses in transmission and as backscatterer. The method of treating self scattering as exposed by BAKER and KATZ as well as some of their results and other own results were used to determine the true intensities for  $\theta = 0^\circ$  in transmission and for  $P^{32}$  radiation. At the backscattering side we relied upon our results obtained with a same source and different foil thicknesses. From the correction resulted then the curve set of Fig. 5. The collimator had now a rectangular opening defining an angle of  $3^\circ 45'$  in the horizontal plane and  $12^\circ$  vertically. The solid angle was 0,014 st.

5. As can be seen on Fig. 5 the AID although regular at low  $\theta$  presents at medium and primarily at high angle, where it is fairly entirely due to side scattering; marked variations from foil to foil. These irreproducibilities could not be avoided. To investigate this point further a refined rotatable frame was set up in a partially evacuated vessel. Great care was taken to insure the planeness of the thin foils as far as possible, and a scintillation detector substituted for the Geiger counter. In spite of these precautions, or due to them, the observed differences in the AID of different foils showed up undoubtedly. Secondary scattering effects were practically eliminated and the solid angle very small, being only 0,002 st. The symmetrized results are shown on Fig. 6. It is to be noted that the backscattering curves are more characteristic for an other effect than for the different foil thickness. This effect redistributes the AID, the curve having the highest backscattering maximum crosses the other at a lower  $\theta$  and shows a sink. Both curves have been normalized at  $\theta_b = 0^\circ$  to the isotropic intensity, which itself is taken to correspond to the intensity of the 0,01 mm foil backscattering isotropic intensity in the direction  $\theta_b = 0^\circ$ .

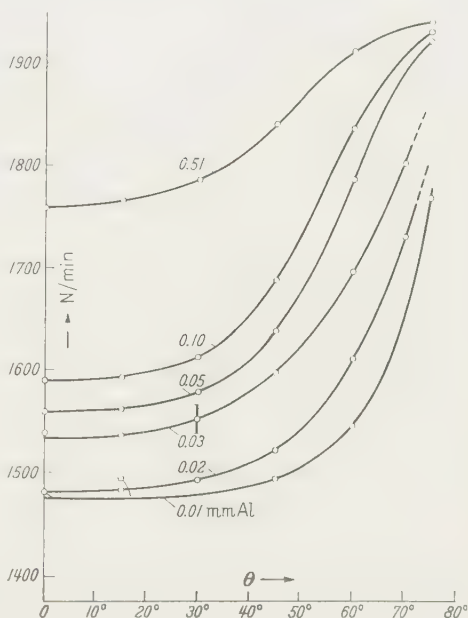


Fig. 4. Further experimental results from thin Al foils as backscatterers. Same source but different from previous one

### Discussion

The use of a source or a source assembly complicates the scattering phenomena in this method. The source support PEP foils showed interference color patterns corresponding to a thickness of  $10^{-4}$  mm. From the total solids contents in the radioactive solution a source thickness of the order of only  $0,005 \text{ mg cm}^{-2}$  was deduced. From the results of Fig. 1 and 5 an equivalent source thickness can be evaluated of the order of maximum  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ . The influence of the source assembly including the frame appears thus very important. Anyway the source anisotropy is acceptable, and with the thinnest foils she adds only a small component to the AID at great angle. The source characteristics remain undefined, a chemical attack of the foil surface during the source deposition can alter the incidence pattern of the radiation, and the deviations from a perfectly plane foil surface can produce many types of uneven foils and sources.

From Fig. 2 it follows, with regard to the shape of the curves and the convergence to a same intensity by extrapolation to  $\theta = 90^\circ$ , that our results agree with those claimed by SELIGER. The Table compares both results for two specific angles:  $\theta = 0^\circ$  and  $\theta = 90^\circ$ , SELIGER's results being between brackets.

Table

Material	$\theta = 0^\circ$		$\theta = 90^\circ$	
Lucite . . .	—	(0,12)	—	(0,38)
Aluminum .	0,22	—	0,42	—
Copper . . .	0,41	(0,45)	0,38	(0,35)
Lead . . . .	0,81	(0,78)	0,33	(0,32)

The difference may be due to various causes as a different solid angle, a different collimator angle (not reported by SELIGER) and also by the  $\pm 2\%$  uncertainty in the vertical positioning of the curves. Further no corrections for mechanical imperfections could be done, only a symmetrization. Remembering the 5% deviations between the results of absolute  $\beta$  intensity measurements of different authors, we may conclude that there is a reasonable chance that full accord is reached with SELIGER's result. For the case of Pb, KANTER suggests in his work that the  $2\pi$  backscattering coefficients of SELIGER for Pb could be somewhat too low, as compared to his results.

Considering the  $Z$  dependence of the extrapolated intensity at  $\theta = 90^\circ$ , our results concord even with the slight indication, if any, that this intensity might be somewhat higher for low  $Z$  materials. For  $\text{P}^{32}$  radiation the side scattering maximum is independent of  $Z$ . A search

for theoretical results applicable to a practical comparison with these experimental results remained infructuous. The fact of small angles of incidence makes the use of the multiple scattering theory too complicate for practical purposes. The reflection and interference treatment of electron beams on crystalline material layers is more adapted and allows a discussion of surface unevenesses as known. So we thought it better to not start a calculation at all of the influence of surface unevenesses.

Turning now to the Figs. 3 and 4, the general shape of these curves can be anticipated for decreasing foil thickness. The side scattering component of the AID holds its extrapolated intensity at  $\theta = 90^\circ$  up to foil thicknesses of  $3 \text{ mg cm}^{-2}$ . In fact the experimental intensity passes through zero about  $\theta = 90^\circ$  due to the presence of the foil.

At this place let us recall briefly the most common error effects which can falsify the AID as measured by this method. The source will have a finite thickness and surface, the center of its activity or even the source plane may be off the rotation axis. The source activity may be inhomogeneously distributed.

Due to the feeble source activity used here the source thickness may be disregarded, if it is spread out regularly. Deviations from this may be corrected for by symmetrization of the results. The source plane excentricity produces geometry variations with inverse sign for backscattering and transmission cases. This defect was corrected (Fig. 5) according to a  $\pm b \cos \theta$  law;  $b$  being the unknown distance between the source plane and the rotation axis. If the true intensities normal to the foil plane can be found at both sides of the foil, then  $b$  can be determined. With thin foils it is thus possible to get a better correction.

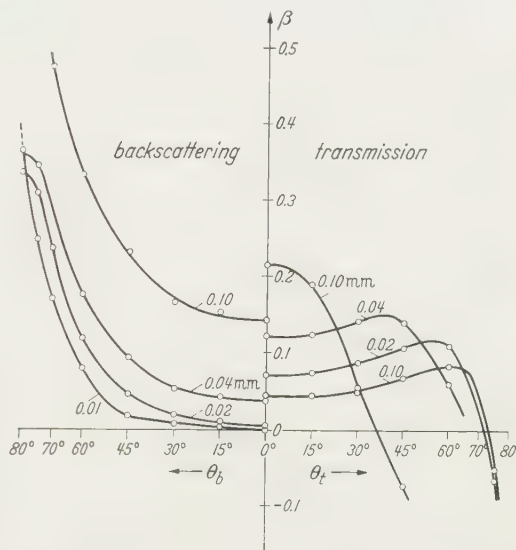


Fig. 5. Symmetrized and corrected AID for  $P^{32}$  source on thin Al foils. Individual source on each foil. Transmission and backscattering AID.  $CA$  see text.  $SA = 0.014 \text{ st}$ . The point circles correspond quite well with the statistical uncertainty limits on the intensity ( $\pm \sqrt{2N}$  case)

The symmetrical presentation of the results, with regard to the normal to the foil takes care for the asymmetry due to a source asymmetry with regard to the rotation axis. Minute foil unevennesses, even remote from the source, may interfere or disturb the measurement at angles near  $90^\circ$ . If the foil presents a curvature so as to be concave or convex, this may influence greatly the AID at great angle. It appears thus a risk to investigate the AID of thin foils.

Figs. 3 and 4 show irregularities at low angle for the thinnest foil. These effects disappeared when using sources directly deposited on the

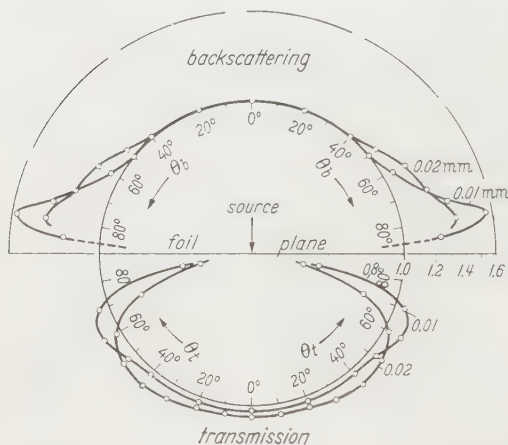


Fig. 6. Symmetrized AID. Radial presentation.  $P^{32}$  source at center. Both AID normalized at  $\theta_b = 0$  to the isotropic intensity, occurring in the absence of a foil. The backscatter AID are mainly characteristic for a different foil surface effect. Individual sources.  $CA = 18^\circ$ .  $SA = 0.002$  st. Air pressure  $0.03$  mm Hg. Statistical precision of points  $\pm 2.5\%$

foils. The behavior of the curves at great angle, where the source and rotation error effects are less important could not be cured. On Fig. 5 the transmission AID presents a broad peak which occurs at a greater angle as the foil thickness decreases. At the backscattering side the maximum in the AID towards  $\theta = 90^\circ$  becomes sharper as the foil thickness decreases. The shape of the curves for the  $0.01$  and  $0.02$  mm foils remains puzzling at  $\theta$  near  $80$  to  $85^\circ$ ; these curves either do not tend to the same intensity at  $\theta = 90^\circ$ , by extrapolation, or either they do it on a different manner. As the source deposition and other factors could not vary so much for these foils, we shifted to measurements under low pressure, at the same time refining the frame as much as possible. The foil dimension in the plane of rotation was  $50$  mm and the needles to which the foil was fixed were at both ends under an adjustable spring force to keep the foil plane. The dead angle due to these supporting needles was very restricted. Remains then the influence of small local curvatures along the foil. Visually we saw no difference in this respect between the two foils. The  $0.04$  mm curve corresponds to measurements on a  $0.02 + 0.02$  mm foil consisting in fact of two superposed  $0.02$  mm foils.

The radial diagram of Fig. 6 gives the net intensity in function of  $\theta_b$  resp.  $\theta_t$ . Both curves are normalized at zero  $\theta_b$  to the isotropic

intensity. In fact the 0,02 mm curve should have some higher intensity than the other at this angle but just how much is unknown. From the transmission values we see this cannot be very important. The source self scattering effect may reach 0,04 backscattering coefficient units at  $\theta_b = 70^\circ$  but this will be the same for both curves. At the transmission side the presence of the foil introduces the well known foreshattering effect observed with small solid angle geometry (SA here = 0,002 st). As  $\theta_i$  increases the effective foil thickness increases and the transmission AID is the result of competing foreshattering and absorption or backscattering.

The main interest of Fig. 6 is the difference in the backscattering AID. The two presented curves are mainly representative for their difference in AID, instead as for the different foil thickness. The total area under the curves is distributed on a different manner, the AID having the highest peak is also the one having the lowest intensity at lower angle. For the 0,01 mm Al foil curve the peak height attains the exceptional value of  $55 \pm 2,5\%$  of the isotropic intensity. As the source thickness introduces a component which is not known but small, this height is even higher than the currently obtained extrapolation value at  $\theta = 90^\circ$ . The other curve has at the same angle of the maximum an intensity of  $38 \pm 3\%$  and its intensity is appreciably higher than the first one in the angular range between  $35^\circ$  and  $70^\circ$ . The AID of the diffusion component if any is not known. The surface included by the experimental diagram, after correction for the foreshattering effect, cannot exceed this of the isotropic circle, if we assume that no particles disappear in the foil or source by absorption. But the division factor determining the part of the radiation going to the two sides is unknown.

We will recall now some experimental results reported by KANTER<sup>3</sup> and related apparently to our results. KANTER obtained by very oblique incidence of a low energy electron beam (50 keV) on thick plane polished backscattering samples AID showing a reflection effect corresponding to our sidescattering. Degrading then the surface polish by application of a thin layer of "pariser Rot" he observed characteristic changes in the AID. Where he had formerly a high reflection peak, at an angle near to the reflection angle in the optical case, he got a much decreased intensity, but at the same time the intensity was raised over an angular range at lower angles so as to keep the total backscattered radiation fairly constant.

50 keV electrons have a penetration depth of about 50 Å perpendicularly under a plane surface in the case of very oblique incidence. The powder layer has holes allowing some electrons to penetrate in the layer. The mean angle of incidence decreases and results in a decrease of the reflection peak, the corresponding electrons being scattered farther off the sample plane and emerge at lower  $\theta$ .

In our method there is the surface degradation imposed by the source at his location on the foil. For the mean energy of the detected  $P^{32}\beta$  spectrum part, the penetration depth perpendicularly under the surface is about 200 Å, for very oblique incidence. Calculating our source thickness from the total solids content of the radioisotope solution, we arrive at a thickness of the same order. The side scattered rays originating from radiation incident under an angle of  $80^\circ$  with the foil plane would thus just go about as deep as the source thickness. Our source being isotropic would then give a side scattering AID depending at great  $\theta_b$  more on the source material and at lower  $\theta_b$  more on the foil. How much is the source then responsible for the observed effect? From the scattering results it is difficult to make out. In order to clear this the two foil types were investigated by metallographic and by optical phase-contrast microscopy. Prof. HAEMERS found that the foils were polycrystalline with very small crystallites and did not show any preferred orientation. We did not heat these foils above  $200^\circ$  and their surface layer and structure would then depend on the manufacturing process about we have no data.

More interesting was the verification made by Prof. AMELINCKX who observed a marked difference in reflectivity and surface type, under a linear magnification of  $\times 200$  and phase contrast microscopy.

There appears a possible connection between the results of this last test and the observed AID in backscattering. The source can be thought to follow the surface unevenness, its upper surface more or less parallel to the underlying foil surface. The surface characteristics would then influence the backscattering. This explanation corresponds also to KANTER's results. With regard to the description or characterization of the surface of the foils this remains as far imprecise.

For the case of Fig. 6 we do not know the source anisotropy at large  $\theta$ , where the source influence becomes more important here. This anisotropy depends on the spatial source distribution, which is partly determined by the foil. At large  $\theta$ , intensity variations may result, which could even be opposed to those from the reflection case.

The discussed influence of the surface supporting a thin  $\beta$  source of low or medium energy can lead to irreproducible results in absolute beta activity measurements when a great solid angle is used, great enough to incorporate the angular range affected by the side scattering variations and smaller than  $\pi$ .

### Conclusion

Repeating the angular intensity distribution measurements of the net backscattered radiation from a  $P^{32}\beta$  source on thick backscatterers, good agreement was found with the work of SELIGER.

For great  $\theta_b$  this AID does not correspond to the distribution on Fig. 11 of the paper by KANTER, for 50 keV electrons.

An attempt was made to extend the method also to thin foils down to  $2,7 \text{ mg cm}^{-2}$ , in order to investigate the side-scattering. This report is restricted to results obtained with aluminum foils. The extrapolated intensity of the side scattering appears to hold its full intensity down to foil thicknesses of  $0,01 \text{ mm Al}$ . This intensity corresponds to the same in the case of thick samples. For thin foils the measurement of the transmission AID as well, permitted a better correction of error causes related to the rotation. The remaining irreproducibilities occurring in the backscattering AID of different foils were apparently found to be connected with surface irregularities of the backscatterer and related to effects reported by KANTER.

No simplified but useful theoretical approach could be set up starting from the multiple scattering theory of electrons, in order to afford a comparison basis.

More precise work is lacking. If this would be interesting it will need monokinetic electron beam apparatus in the range up to  $2 \text{ MeV}$  and the preparation of backscatterers with known and reproducible surface parameters.

We thank here Professor VERHAEGHE, director of the laboratory, for the allowed facilities, and those named in the text for their courtesy as indicated.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln

## Die magnetische Suszeptibilität der Defektelektronen in Silizium und Germanium\*

Von

D. GEIST

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 7. September 1959)

For semiconductors it is possible, to determine the contribution of the free carriers to the magnetic susceptibility. Holes in silicon (density  $10^{18}$  to  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ) have at 297 and 141° K a small paramagnetic susceptibility. In contrast, one computes from cyclotron mass parameters for 4° K a strong diamagnetic susceptibility. Holes in germanium (density  $4 \cdot 10^{17}$  and  $4 \cdot 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ) have a diamagnetic susceptibility, which is much smaller, than one would expect from cyclotron resonance masses. — Neutral boron atoms contribute in small concentration at 141° K to the susceptibility.

### A. Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde der Beitrag diskutiert, den freie Ladungsträger zur Suszeptibilität eines Halbleiters liefern. Die dort für Elektronen angestellten Überlegungen sind ohne weiteres auf Defektelektronen (Löcher) zu übertragen. Als wesentliches Ergebnis folgt analog, daß die magnetische Suszeptibilität der Defektelektronen ermittelt werden kann, indem Präparate verschiedener Trägerkonzentration verglichen werden. Die hierfür gegebene Begründung und alle allgemeinen Überlegungen zur Wahl des Meßverfahrens werden hier nicht wiederholt.

### B. Die magnetische Suszeptibilität freibeweglicher Defektelektronen (Löcher) in Halbleitern

Die Energieflächen der Valenzbänder von Silizium und Germanium unterscheiden sich merklich von den Flächen konstanter Energie im Leitfähigkeitsband. Aus Cyclotronresonanzmessungen<sup>2-4</sup> und entspre-

\* Habilitationsschrift (Teilauszug), Universität zu Köln 1958/59.

<sup>1</sup> GEIST, D.: Z. Physik **157**, 335 (1959).

<sup>2</sup> DEXTER, R. N., H. J. ZEIGER u. B. LAX: Phys. Rev. **104**, 637 (1957). — DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **98**, 368 (1955). — KIP, A. F.: Physica, Haag **20**, 813 (1954). — KITTEL, C.: Physica, Haag **20**, 829 (1954).

<sup>3</sup> LAX, BENJAMIN, H. J. ZEIGER u. R. N. DEXTER: Physica, Haag **20**, 818 (1954). — DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **92**, 827 (1953). — LAX, B., H. J. ZEIGER u. R. N. DEXTER: Phys. Rev. **93**, 1418 (1954). — DEXTER, R. N., H. J. ZEIGER u. B. LAX: Phys. Rev. **95**, 557 (1954).

<sup>4</sup> DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **95**, 568 (1954).

chenden theoretischen Untersuchungen<sup>5,6</sup> ergibt sich folgende Vorstellung. Der Bandrand liegt bei  $\mathbf{k} = 0$ , aber die Energiefläche ist entartet. Sie besteht aus drei Zweigen, von denen sich zwei für  $\mathbf{k} = 0$  berühren. Der dritte Zweig liegt energetisch tiefer. Bei Messungen der Cyclotronresonanz findet man zwei Linien, die den beiden obenliegenden Zweigen entsprechen; der dritte Zweig ist normalerweise nur sehr schwach mit Löchern besetzt und liefert daher keine Resonanzlinie. Die Gestalt der Flächen wurde aus theoretischen Berechnungen abgeleitet unter Beachtung der bestehenden Symmetriebedingungen<sup>4</sup>. Die komplizierte Winkelabhängigkeit rührt daher, daß die Zweige miteinander entartet sind. Der Zusammenhang  $E$  proportional  $k^2$  für jede feste Richtung ist erhalten. Die Gleichung der Energieflächen lautet

$$E = A k^2 \pm (B^2 k^4 + C^2 k^4 Q_{\varphi\vartheta})^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

$$Q_{\varphi\vartheta} = \sin^4 \vartheta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta. \quad (2)$$

$A$ ,  $B$  und  $C$  sind Konstante,  $\vartheta$  und  $\varphi$  Winkel im  $\mathbf{k}$ -Raum. Das doppelte Vorzeichen der Wurzel gilt für die beiden Zweige. Der Koeffizient  $C$  bestimmt die Größe der Anisotropie. Das dritte tieferliegende Teilband hat kugelige Energieflächen.

Die Energieflächen lassen sich wie die früher<sup>1</sup> diskutierten Ellipsoide in der allgemeinen Gestalt schreiben

$$E = k^2 F(\vartheta, \varphi). \quad (3)$$

Die dort<sup>1</sup> mitgeteilten Formeln lassen sich übernehmen, wenn für die Größen  $P$  und  $W$  die den Energieflächen (1) und (2) entsprechenden Ausdrücke Verwendung finden und  $(\zeta - E_2)$  durch  $(E_1 - \zeta)$  ersetzt wird ( $\zeta$  Fermienergie,  $E_1$  oberer Rand des Valenzbandes). Man erhält

$$P_i = \iint \frac{1}{2} \{A \pm (B^2 + C^2 Q_{\varphi\vartheta})^{\frac{1}{2}}\}^{-\frac{3}{2}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (4)$$

also als Eigenwertdichte

$$D_i = P_i E^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

und \*

$$P_i - \frac{\pi m^2}{3 h^4} W_i = \left. \begin{aligned} &\iint \frac{1}{2} \{A \pm (B^2 + C^2 Q_{\varphi\vartheta})^{\frac{1}{2}}\}^{-\frac{3}{2}} \times \\ &\times \left(1 - \frac{2\pi m^2}{3 h^4} J(\varphi, \vartheta)\right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

\* Berechnet für ein Magnetfeld längs einer Würfelkante;  $J(\varphi, \vartheta)$  siehe 7a.

<sup>5</sup> KANE, E. O.: J. Phys. Chem. Solids **1**, 82 (1956).

<sup>6</sup> HERMANN, F.: Physica, Haag **20**, 801 (1954). — Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1703 (1955).

<sup>7</sup> GEIST, D.: a) Naturwiss. **45**, 33 (1958). — b) Brüssel-Konferenz 1958. — Physikertagung Essen 1958.

Für Trägerdichte und Suszeptibilität gilt dann

$$n_i = 2P_i(kT)^{\frac{3}{2}}F_{\frac{1}{2}}(E_1 - \zeta)/kT, \quad (7)$$

$$\chi_i = 2\mu_B^2(kT)^{\frac{1}{2}}F_{\frac{1}{2}}'\left(\frac{E_1 - \zeta}{kT}\right)P_i\left\{1 - \frac{1}{3} \frac{\pi m^2}{h^4} \frac{W_i}{P_i}\right\} \quad (8)$$

mit

$$n = \sum n_i; \chi = \sum \chi_i \quad (\text{Summen über die Zweige des Bandes}). \quad (9)$$

Für Defektelektronen in Silizium ist im Gegensatz zu Germanium auch der dritte, tieferliegende Zweig des Valenzbandes merklich mit Löchern besetzt, da der Energieabstand  $\Delta E$  ( $= 0,035$  eV) vergleichbar mit  $kT$  ist. Im Bereich der Boltzmann-Statistik kann man dem einfach Rechnung tragen, indem der Faktor  $\exp((E_1 - \zeta)/kT)$  durch  $\exp(-\Delta E/kT) \cdot \exp((E_1 - \zeta)/kT)$  ersetzt wird in den Beziehungen für Trägerdichte und Suszeptibilität. Der Index  $i$  läuft dann von 1 bis 3.

Formeln für Leitfähigkeit und Hall-Koeffizient finden sich in <sup>1</sup>. Für Löcher in Silizium und Germanium treten, den einzelnen Zweigen des Bandes entsprechend, mehrere Löchersorten verschiedener Beweglichkeit auf. Dann gilt für den Hall-Koeffizienten

$$R = (rA/p_1) (\sum p_i \mu_i^2 / p_1 \mu_1^2) (\sum p_i \mu_i / p_1 \mu_1)^{-2}. \quad (10)$$

Besitzt das  $i$ -te Teilband denselben Bandrand wie das erste, so gilt

$$p_i/p_1 = (m_i/m_1)^{\frac{3}{2}} = \beta_i^{\frac{3}{2}}. \quad (11)$$

Liegt der Rand des  $i$ -ten Zweiges um  $\Delta E_i$  tiefer, so gilt im Bereich der Boltzmann-Statistik

$$p_i/p_1 = (m_i/m_1)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-\Delta E_i/kT) = \beta_i^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-\Delta E_i/kT). \quad (12)$$

Auch die Beweglichkeitsverhältnisse lassen sich durch das Verhältnis der effektiven Massen ausdrücken. Für reine Gitterstreuung ist

$$\mu_i/\mu_1 = (m_1/m_i)^{\frac{5}{2}} = \beta_i^{-\frac{5}{2}}. \quad (13)$$

Für reine Störstellenstreuung gilt

$$\mu_i/\mu_1 = (m_1/m_i)^{\frac{1}{2}} = \beta_i^{-\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Stets ist  $R$  schließlich nur eine Funktion von  $p_1$ ,  $\mu_1$  und den  $\beta_i$  und  $E_i$ , während  $p_i$  und  $\mu_i$  herausfallen. Der Anisotropiefaktor  $A$  wurde  $= 1$  gesetzt; für  $r$  gilt das in <sup>1</sup> Gesagte.

### C. Defektelektronen in Silizium\*

Die Untersuchungen wurden mit einer Waage für Differenzmessungen ausgeführt. Zur Verfügung standen fünf mit Bor dotierte Präparate\*\* (Tabelle 1). Mit Ausnahme von Zeile 8A und 15 sind die Be-

\* Vorläufige Mitteilungen über Teilergebnisse?<sup>7</sup>.

\*\* Präparate der Fa. Standard Elektrik Nürnberg, der Fa. Siemens-Halske und der Fa. Philips Eindhoven.

rechnungen in Tabelle 1 nach dem Modell einer einzigen Sorte quasi-freier Löcher gerechnet. Zeile 15 enthält aus den Cyclotronresonanzmassen<sup>2</sup> abgeleitete Suszeptibilitätswerte. *Diesen Werten nach müßten die Löcher diamagnetisch sein. Im starken Widerspruch dazu liefert das Experiment für die Löcher bei höheren Konzentrationen einen Paramagnetismus* (Fig. 1).

Zweig 1 und 2 sind näherungsweise isotrop und besitzen die effektiven Massen  $m_1 = 0,17$  und  $m_2 = 0,49m$ . Alle Berechnungen wurden mit diesen mittleren Massen nach dem isotropen Modell durchgeführt (Abschnitt C aus <sup>1</sup>). Die Anwendung der komplizierteren Formeln von Abschnitt B scheint nicht gerechtfertigt, solange der Bandverlauf nicht genügend geklärt ist (vgl. unten). Für die Präparate 545 A (am stärksten dotiert) und SiVi (am schwächsten dotiert) wurde die Suszeptibilität für drei Löchersorten ermittelt; für Sm 690 wurde die dritte Sorte weggelassen, da der so verursachte Fehler  $< 10\%$  ist, wie sich bei SiVi ergab (Zeile 15, Tabelle 1). Für die vier stark dotierten Präparate 545 A, Sm 690, SV 55/4 und 1027 wurde Störstellenstreuung angenommen, für SiVi dagegen Gitterstreuung. Die Beiträge der Löchersorten zur Suszeptibilität wurden einfach addiert. Irgend-eine Wechselwirkung zwischen den Zweigen des Valenzbandes ist also nicht berücksichtigt.

In den vier stark dotierten Präparaten ist der hohen Störstoffkonzentration wegen die Aktivierungsenergie so gering, daß die Störatome bei den benutzten Temperaturen völlig ionisiert sind. Dann gelten die Ansätze von Abschnitt B aus <sup>1</sup> (insbesondere Absatz 5): die gesamte Suszeptibilitätsdifferenz zwischen reinen und dotierten Präparaten darf den freibeweglichen Löchern zugeschrieben werden.

Aus der Diskrepanz zwischen den berechneten und den gemessenen Suszeptibilitätswerten muß man schließen, daß die effektiven Massen bei Heliumtemperaturen im reinen Silizium wesentlich andere Werte haben als bei stark dotierten Präparaten und höheren Temperaturen (Temperatur des flüssigen Sauerstoffs und darüber). Deshalb schien es auch unmöglich, eine Auswertung der Messungen vorzunehmen, die das

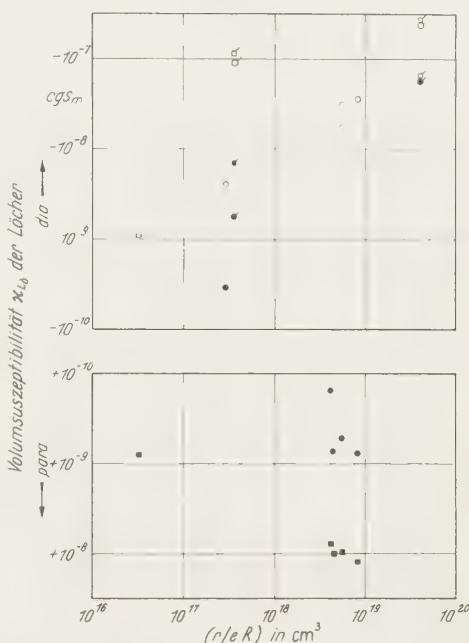


Fig. 1. Magnetische Volumsuszeptibilität der Defektelektronen (Löcher) in Silizium und Germanium. Abszisse: Trägerdichte nach dem Einteilchenmodell.  $R$  Hall-Koeffizient.  $n$  siehe Tabelle 1 und 2. ● ■ □ Silizium, ● ■ □ Germanium. Kreise: 297°K; Quadrate: 141°K. Volle Punkte: Meßwerte. Offene Punkte: theoretische Werte aus Cyclotronresonanzmassen, s. Tabelle 1 und 2

Tabelle 1. Defekt-

1 Präparatnummer . . .	545 A		Sm 690	
2 Zusatzelement . . .	B		B	
Temperatur . . . . .	304° K	90° K	295° K	120° K
3 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	0,016	0,020	0,016	0,0244
4 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .	0,84	0,74	1,16	1,33
5 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .	52	37	73	54
6 $r$ -Faktor . . . . .	1,13	1	1,04	1,2
7 $A$ -Faktor . . . . .	1	1	1	1
8 Löcherkonzentration $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	$8,45 \cdot 10^{18}$		$5,6 \cdot 10^{18}$	
8 A Löcherkonzentration	$1,02 \cdot 10^{19}$ (3)		$5,9 \cdot 10^{18}$ (2)	
9 Länge mm . . . . .	6,200		6,200	
10 Durchmesser mm . . .	4,308		4,300	
11 Masse mg . . . . .	200,79		200,94	
Temperatur . . . . .	297° K	141° K	297° K	141° K
12 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ . . .	$-0,30 \cdot 10^{-2}$	$-4,52 \cdot 10^{-2}$	$-0,20 \cdot 10^{-2}$	$-3,44 \cdot 10^{-2}$
13 Löchersuszeptibilität $\chi_{L\delta}$ ; $\text{cgs}_m$ . . . . .	$3,34 \cdot 10^{-10}$	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$3,94 \cdot 10^{-9}$
14 $\kappa_{L\delta}$ ; $\text{cgs}_m$ . . . . .	$7,77 \cdot 10^{-10}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$9,2 \cdot 10^{-9}$
15 Cyclotronresonanz 4° K $\kappa_{L\delta}$ ; $\text{cgs}_m$ . . .	$-3,23 \cdot 10^{-8}$ (3)		$-1,9 \cdot 10^{-8}$ (2)	$-3,02 \cdot 10^{-8}$ (2)
16 Effektive Masse $m^*/m$	0,59	0,80	0,59	0,81
17 Stoßzeit $\tau$ ; sec . . .	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
18 Nummern der Messungen . . . . .	56—58; 100—102		121—126	

Zeile 2 bis 8 A elektrische Eigenschaften. Zeile 8 gerechnet für eine Löchersorte. Zeile 8 A, (2): gerechnet für zwei Löchersorten; (3): gerechnet für 3 Löchersorten. Zeile 9 und 10 mechanische Maße der Präparate vor dem Ätzen. Zeile 11 Masse nach dem Ätzen (bei den Messungen). Zeile 12 bis 14 gemessene Suszeptibilitätsdifferenzen\* und daraus bestimmte Massen- ( $\chi$ ) bzw. Volumsuszeptibilität ( $\kappa$ ) der Löcher. Zeile 15 aus den (isotrop angenommenen) Cyclotronresonanzmassen errechnete Vergleichswerte für die Suszeptibilität, (2): für zwei Löchersorten, (3): für drei Löchersorten.

\* Die Angaben zu den Vergleichspräparaten stehen in Tabelle 1 aus 1.

## elektronenleitendes Silizium

SV 55/4		1027		SiVi	
B		B		B	
297° K	110° K	304° K	104° K	297° K	110° K
0,016	0,026	0,021	0,012	0,09	0,16
1,8	1,6	1,95	1,74	24,3	229
112	62	93	145	270	1430
1,35	1,2		1,2	1,18	1,18
1	1		1	1	1
$4,7 \cdot 10^{18}$		$4,31 \cdot 10^{18}$		$3,0 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{16}$
				$9,92 \cdot 10^{17} (3)$	$1,15 \cdot 10^{17} (3)$
6,190 ... 6,210		6,227		6,180 ... 6,210	
4,304		4,319		4,300 ... 4,292	
200,88		200,05		200,57	
297° K	141° K	297° K	141° K	297° K	141° K
$-0,29 \cdot 10^{-2}$	$-3,68 \cdot 10^{-2}$	$-0,06 \cdot 10^{-2}$	$-2,98 \cdot 10^{-2}$	$+0,11 \cdot 10^{-2}$	$-0,29 \cdot 10^{-2}$
$3,22 \cdot 10^{-10}$	$4,22 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$3,42 \cdot 10^{-9}$	$-1,22 \cdot 10^{-10}$	$(3,32 \cdot 10^{-10})$
$7,5 \cdot 10^{-10}$	$9,85 \cdot 10^{-9}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$7,95 \cdot 10^{-9}$	$-2,85 \cdot 10^{-10}$	$(7,73 \cdot 10^{-10})$
				$-3,9 \cdot 10^{-9} (2)$	
				$-4,3 \cdot 10^{-9} (3)$	$-1,10 \cdot 10^{-9} (3)$
		0,58	0,84	0,48	
		$3,1 \cdot 10^{-14}$	$6,9 \cdot 10^{-14}$		
G, R1, Sch1, Sch2		94—96; 106—108		R2, R3, R4	

Zeile 16 und 17 nach der isotropen Theorie für eine Löchersorte gerechnete effektive Massen und Stoßzeiten. — Dichte von Silizium  $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$ . — Massensuszeptibilität von Si\* bei 297° K  $\chi_0 = -1,11 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ , bei 141° K  $\chi_0 = -1,146 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ . — Mittlere (isotrope) Cyclotronresonanzmassen für Löcher in Silizium\*\*  $m_1 = 0,17 m$ ,  $m_2 = 0,49 m$ ,  $m_3 = 0,24 m$ . Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta E_3 = 0,035 \text{ eV}$ .

\* BUSCH, G., in: Halbleiter und Phosphore. Kolloquium 1956, Garmisch-Partenkirchen. Braunschweig: F. Vieweg.

\*\* HERMANN, F.: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1703 (1955).

Tabelle 2. Defektelektronenleitendes Germanium

1 Präparatnummer . . . . .	137		110	
2 Zusatzelement . . . . .	Ga		Ga	
Temperatur . . . . .	295° K	147° K	297° K	93° K
3 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	0,00113	0,00089	0,024	0,017
4 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .	0,154	0,13	20,6	24,0
5 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .	136	146	860	1410
6 $r$ -Faktor . . . . .	1	1	1,18	1,37
7 $A$ -Faktor . . . . .	1	1	1	1
8 Löcherkonzentration $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	$4,0 \cdot 10^{19}$		$3,6 \cdot 10^{17}$	
9 Länge mm. . . . .	5,216		5,00	
10 Durchmesser mm . . . . .	3,21		3,21	
11 Masse mg . . . . .	200,13		199,90	
Temperatur . . . . .	297° K	141° K	297° K	141° K
12 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ . . . . .	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$0,31 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
13 Löchersuszeptibilität $\chi_{L\delta}; \text{cgs}_m$ . . . . .	$-1,06 \cdot 10^{-8}$	$-1,2 \cdot 10^{-8}$	$-3,29 \cdot 10^{-10}$	$-1,3 \cdot 10^{-9}$
14 $\chi_{L\delta}; \text{cgs}_m$ . . . . .	$-5,67 \cdot 10^{-8}$	$-6,42 \cdot 10^{-8}$	$-1,76 \cdot 10^{-9}$	$-6,94 \cdot 10^{-9}$
15 Cyclotronresonanz $4^\circ\text{K}$ $\chi_{th}; \text{cgs}_m$ . . . . .	$-2,48 \cdot 10^{-7}$	$-2,54 \cdot 10^{-7}$	$-9 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$
16 Effektive Masse $m^*/m$ . . . . .	0,30	0,29	0,31	0,23
17 Stoßzeit $\tau$ ; sec . . . . .	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$1,52 \cdot 10^{-13}$	$1,85 \cdot 10^{-13}$
18 Nummern der Messungen . . . . .	112—114; 118—120		62—64; 77; 80—82	

Zeile 2 bis 8 elektrische Eigenschaften; Zeile 9 und 10 mechanische Maße vor dem Ätzen; Zeile 11 Masse nach dem Ätzen (bei den Messungen). Zeile 12 bis 14 gemessene Suszeptibilitätsdifferenz\* und daraus bestimmte Massen- ( $\chi$ ) bzw. Volumsuszeptibilität ( $\chi$ ) der Löcher. Zeile 15 aus den (isotrop angenommenen) Cyclotronresonanzmassen errechnete Vergleichswerte für die Suszeptibilität für zwei Löchersorten. Zeile 16 und 17 nach der isotropen Theorie für eine Löchersorte gerechnete effektive Massen und Stoßzeiten. — Dichte von Germanium  $\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3$ . — Massensuszeptibilität von Germanium bei 297° K  $\chi_0 = -1,06 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ , bei 141° K  $\chi_0 = -1,09 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ . — Mittlere isotrope Cyclotronresonanzmassen für Germanium\*\*  $m_1 = 0,34m$ ,  $m_2 = 0,043m$ .

\* Die Angaben zu den Vergleichspräparaten stehen in Tabelle 2 aus <sup>1</sup>.

\*\* DEXTER, R. N., H. J. ZEIGER u. B. LAX: Phys. Rev. **104**, 637 (1957). — DRESSELHAUS, G., A. F. KIP u. C. KITTEL: Phys. Rev. **98**, 368 (1955).

gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Löchersorten besser berücksichtigt hätte als in einer nur halbquantitativen Weise.

Die Trägerdichten aller vier starkdotierten Präparate stimmen innerhalb eines Faktors zwei überein. Die Suszeptibilitäten zeigen ein entsprechendes Verhalten und für alle vier Präparate erhält man für beide Temperaturen praktisch dieselbe effektive Masse. Ebenso wie beim InAs ist die Möglichkeit eines stark nichtparabolischen Bandes in Betracht zu ziehen. Dann müßte sich für kleinere Trägerdichten eine kleinere effektive Masse ergeben. Die Messung am schwächst dotierten Präparat SiVi gibt bei Zimmertemperatur tatsächlich einen Effekt in dieser Richtung (Tabelle 1). Berechnungen der Bandstruktur von *p*-Silizium stammen von HERMANN<sup>6</sup> und von KANE<sup>5</sup>. Die Rechnungen von KANE liefern für den oberen Zweig streng konstante effektive Masse, während der Verlauf des unteren (zweiten) Zweiges qualitativ einer mit der Trägerzahl zunehmenden Masse entspricht. Ein quantitativer Vergleich, der durch die Anisotropie erschwert ist, liegt noch nicht vor.

Die Tieftemperaturmessungen am Präparat SiVi bedürfen einer getrennten Diskussion. Der geringen Dotierung wegen hat die Aktivierungsenergie der Bor-Atome einen so hohen Wert (0,045 eV), daß bei 140° K nicht mehr alle Störatome ionisiert sind. Dann setzt sich die Zusatzsuszeptibilität aus drei Anteilen zusammen. Die Dichte der freien Löcher beträgt noch  $1,15 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ihre (theoret.) Suszeptibilität  $\kappa = -1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cgs}_m$ . Die verbleibenden  $8,77 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  neutralen Störatome liefern des gebundenen Elektrons wegen einen Spinparamagnetismus  $\kappa_{\text{Stp}} = +4,43 \cdot 10^{-9} \text{ cgs}_m$  und der Elektronenbahnbewegung wegen einen Bahndiamagnetismus  $\kappa_{\text{Std}} = -4,00 \cdot 10^{-9} \text{ cgs}_m$ , so daß die Störstellen insgesamt eine paramagnetische Suszeptibilität von  $\kappa_{\text{St}} = +4 \cdot 10^{-10}$  besitzen.

Die gesamte Suszeptibilitätsdifferenz gegen reines Material sollte demnach theoretisch  $\kappa_{\text{th}} = -7 \cdot 10^{-10} \text{ cgs}_m$  betragen, während sich experimentell  $\kappa_{\text{exp}} = +7,7 \cdot 10^{-10} \text{ cgs}_m$  ergab (Zeile 14, Tabelle 1). Die paramagnetische Verschiebung dürfte wieder davon herrühren, daß die Löcher schwerer sind, als es den benützten Cyclotronresonanzmassen entspricht.

#### D. Defektelektronen in Germanium\*

Messungen an zwei *p*-leitenden Präparaten\*\* sind in Tabelle 2 eingetragen. Die Auswertung erfolgte nach dem einfachen Modell für eine Löchersorte, abgesehen von den aus den Cyclotronresonanzmassen berechneten Vergleichswerten in Zeile 15 (s. unten). Die Gründe für dieses Vorgehen sind beim *p*-Silizium eingehend diskutiert. Die Diskrepanz zwischen den gemessenen und den aus Cyclotronresonanz-Daten<sup>2-4</sup> ermittelten Suszeptibilitäten ist geringer als beim *p*-Si (vgl. Fig. 1); beide Suszeptibilitäten haben dasselbe Vorzeichen.

\* Vorläufige Mitteilung<sup>7</sup>.

\*\* Herrn cand. phys. P. GROSSE danke ich für die Mitarbeit bei der Herstellung des Kristalles Nr. 137. Der andere Kristall stammt von der Fa. Standard Elektrik Nürnberg.

Die Berechnung aus den Cyclotronresonanz-Massenwerten ( $m_1 = 0,34 m$ ,  $m_2 = 0,043 m$ ) erfolgt wie beim *p*-Si. Der dritte Zweig des Valenzbandes liegt beim Germanium um  $\Delta E = 0,29$  eV tiefer und kann deshalb völlig vernachlässigt werden. Auffällig ist, daß die Zimmertemperaturwerte der effektiven Massen übereinstimmen für die beiden Präparate (die sich um einen Faktor 100 in der Trägerdichte unterscheiden), während die Massen bei tiefer Temperatur so sehr verschieden ausfallen, daß es sich nicht um Meßfehler handeln kann. Auch hier ergeben sich ebenso wie beim *n*-Germanium<sup>1</sup> Unterschiede gegenüber der von STEVENS et al.<sup>8</sup> gefundenen Abhängigkeit der effektiven Masse von der Trägerdichte. Eine Temperaturabhängigkeit wie beim Präparat 110 können STEVENS et al. mit ihrem Auswerteverfahren nicht finden; sie erhalten lediglich einen Mittelwert.

Für eine theoretische Behandlung stehen dieselben Ansätze zur Verfügung, wie sie beim *p*-Silizium diskutiert wurden. Die Rechnungen von KANE<sup>5</sup> ergeben auch im *p*-Germanium einen oberen (ersten) Zweig des Valenzbandes mit konstanter effektiver Masse und einen zweiten Zweig, der mit wachsender Trägerzahl zunehmende Masse ergibt. Damit besteht auch hier qualitativ der richtige Zusammenhang.

### Zusammenfassung

**Silizium.** In Konzentrationen von  $4 \cdot 10^{18}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  besitzen Defektelektronen bei 297 und 141° K eine geringe paramagnetische Suszeptibilität, während aus den Cyclotronresonanz-Massenparametern eine stark diamagnetische Suszeptibilität folgt. Wahrscheinlich ist der nichtparabolische Verlauf eines Zweiges des Valenzbandes verantwortlich. Für Löcherkonzentrationen unter  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sinkt dementsprechend die effektive Masse auf kleinere Werte. Für Bor-Konzentrationen unter  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  wird bei 141° K der Einfluß neutraler Bor-Atome auf die Suszeptibilität merklich.

**Germanium.** Für  $4 \cdot 10^{17}$  und  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Defektelektronen bei 297 und 141° K ist die diamagnetische Suszeptibilität wesentlich kleiner als nach den Cyclotronresonanz-Massenparametern zu erwarten wäre. Für die angegebenen Konzentrationen und Temperaturen ist die effektive Masse offenbar merklich größer als für 4° K und sehr geringe Löcherdichten.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut auszuführen. Ferner danke ich den Firmen Philips, Siemens-Halske und Standard-Elektrik, speziell den Herren Dr. ADAM, Dr. SPITZER und Dr. VINK für die zur Verfügung gestellten Halbleitermaterialien.

<sup>8</sup> STEVENS, D.K., J.W. CLELAND, J.H. CRAWFORD jr. u. H.C. SCHWEINLER: Phys. Rev. **100**, 1084 (1955).

Aus den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

## Die Exoelektronen-Emission (Kramer-Effekt) von Zinkoxyd

Von  
RICHARD MENOLD

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. September 1959)

This work was done, to get new informations about the processes leading to the emission of exoelectrons. The emission-glowcurves of single crystals and of pure and doped powders, after stimulation by X-rays, were measured by means of a G.-M.-counter. Maxima were found at 135° C, 192° C and 260° C. Conductivity-glow-curves of single crystals and films, which were also measured, showed no maximum between 20° C and 280° C. The experiments show that the emission of exoelectrons cannot be a consequence of an enrichment of electrons („Maxwell-tail“) in the conduction band set free from metastable states in the forbidden gap of ZnO during the heating of the specimen. Theoretical considerations lead to the same conclusion. Further it could be shown, that the emission-phenomenon cannot be explained by recombination processes in the depletion layer, if our knowledge of the ZnO band model is correct. It is assumed that the emission-maxima are due to centers in the sorption layer.

### Einleitung

In einer kurzen Notiz wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Deutung der Exoelektronenemission von ausgesprochenen Überschußhalbleitern Schwierigkeiten bereitet<sup>1, \*</sup>. Um weitere Aufschlüsse über den bei der Exoelektronenemission von Halbleitern wirksamen Elementarprozeß zu erhalten, wurden an derselben Substanz Exoelektronenemissions- und Leitfähigkeitsglowkurven gemessen.

Über Exoelektronenemissionsmessungen an Halbleitern wurde bereits von anderer Seite<sup>2, 3</sup> berichtet. Es ist naheliegend, derartige Untersuchungen an Germanium durchzuführen. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß nicht die Emission des Germaniums selbst erfaßt wird, sondern die einer an der Oberfläche vorhandenen Germaniumoxydschicht. Um derartige Fehlerquellen von vornherein auszuschalten, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche an einem Oxydhalbleiter durchgeführt. Als Modellsubstanz wurde ZnO gewählt, da dies einer der zur Zeit am besten verstandenen Oxydhalbleiter sein dürfte.

---

\* Wie mir Herr Dr. SEIDL, Prag, in dankenswerter Weise mitteilte, kam er im Falle des Cu<sub>2</sub>O zu ähnlichen Schlüssen.

<sup>1</sup> MENOLD, R.: Naturwiss. **46**, 138 (1959).

<sup>2</sup> BOHUN, A.: Czech. J. Phys. **6**, 198 (1956).

<sup>3</sup> SEEGER, K.: Z. Physik **149**, 453 (1957).

## I. Experimenteller Teil

**1. Apparatur.** Als Nachweisgerät für die Exoelektronenemission wurde ein Geiger-Müller-Zählrohr verwendet. Seine Füllung bestand aus einem Gemisch von Argon und Äthylen. Da die Exoelektronen sehr energiearm sind, wurden die zu untersuchenden Proben auf einem bis  $500^{\circ}\text{C}$  erhitzbaren Näpfchen ( $\varnothing = 2,7\text{ cm}$ ) so in das Zählrohr eingeführt, daß sie zu einem Teil der Zählrohrwand wurden. Die Temperatur des Näpfchens wurde mit Hilfe eines Pt-Pt/Rh-Elementes gemessen. Dieses wurde so angebracht, daß die Meßstelle zu einem Teil

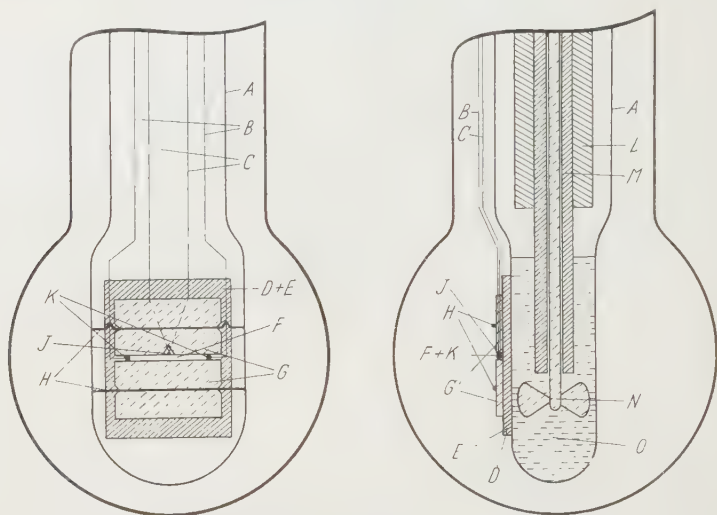


Fig. 1. Schema der Apparatur für die Leitfähigkeitsmessungen. *A* Glasrohr, *B* Zuführung der Pt-Elektroden, *C* Thermolementzuführungen, *D* Kupferplatte, *E* Glimmerplättchen, *F* ZnO-Einkristall, *G* Deckgläschen, *H* Drahthalterung für die Deckgläschen, *J* Thermolement, *K* Indiumkontakte, *L* Heizung, *M* Kupferstab, *N* Rührer, *O* Siliconöl

der Näpfchenoberfläche wurde. Die Zählrohrimpulse wurden über einen Verstärker einem Untersetzer zugeführt und registriert. Die mit dieser Anordnung maximal meßbare Impulszahl lag bei einigen  $10^5$  Impulsen pro min. Die untere Grenze war durch die zeitlichen Schwankungen des Nulleffektes bestimmt.

Zur Messung der Leitfähigkeitsglowkurven der Einkristalle wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 1): Auf einem Glasrohr, das an seinem unteren Ende plan geschliffen war, befand sich eine Kupferplatte. Auf dieser Kupferplatte wiederum war ein dünnes Glimmerplättchen angebracht, auf dem sich der zu untersuchende Einkristall befand. Die Halterung des Einkristalles ist aus Fig. 1 ersichtlich. Zur Herstellung von Ohmschen Kontakten mit den Pt-Stromzuführungen wurde Indium verwendet. Die ganze Anordnung befand sich während des Versuchs

in einem Glaskolben, der mit Argon gefüllt war. Im Inneren des Glasrohres war Siliconöl. Sollte der zu untersuchende Einkristall erwärmt werden, so wurde das Siliconöl mit Hilfe einer Lötkolbenpatrone erhitzt und gleichzeitig von einem elektrisch angetriebenen Rührer umgerührt. Die Temperatur der Probe wurde mittels eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes gemessen. Wurde die Leitfähigkeit aufgedampfter ZnO-Schichten untersucht, so wurde zur Kontaktierung kein Indium sondern Silber verwendet. Zum Teil wurde auch mit Goldkontakten gearbeitet. Diese wurden im Hochvakuum bei 400° C aufgedampft.

**2. Meßtechnisches.** Die Messung der Exoelektronenemission wurde in folgender Weise durchgeführt: Die zu untersuchende Substanz wurde  $\frac{1}{2}$  Std mit Röntgenstrahlen (60 kV; 3,9 mA) bestrahlt und anschließend bei Rotlicht auf das Näpfchen gebracht. Wenn es sich um Pulver handelte, wurde dieses zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Schicht über ein Sieb (Maschenweite: 250  $\mu$ ) aufgestäubt. Damit wurde gleichzeitig erreicht, daß die Korngröße eine gewisse Grenze nicht überstieg. Nach dem Auspumpen und Füllen des Zählrohres wurde mit der eigentlichen Messung begonnen. Die Temperatur der Probe wurde zeitlinear gesteigert ( $\sim 20^\circ$  C/min) und dabei die auftretende Impulszahl registriert.

Vor der Messung der Leitfähigkeitsglowkurve wurde der gehaltete Kristall der Röntgenstrahlung (60 kV; 3,9 Amp) ausgesetzt. Die ganze Anordnung wurde dann in den Glaskolben eingeführt. Dieser wurde zunächst ausgepumpt und dann mit Argon gefüllt. Anschließend wurde durch Erhitzen des Siliconöls — bei eingeschaltetem Rührwerk — die Temperatur des Kristalls zeitlinear gesteigert ( $\sim 20^\circ$  C/min) und sein Gleichstromwiderstand in einer Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Der durch den Kristall fließende Strom betrug maximal einige  $10^{-4}$  Amp.

Von jedem Kristall wurden zum Vergleich auch Leitfähigkeitsglowmessungen ohne vorherige Röntgenbestrahlung durchgeführt.

**3. Experimentelle Ergebnisse.** Zunächst wurde die Exoelektronenemission der Zinkoxydeinkristalle gemessen. Da die Emissionsmessungen an einem einzelnen Einkristall zu verhältnismäßig großen Meßungenauigkeiten führten, wurden bei einer Messung 6 Einkristalle zusammengefaßt. Die Emissionskurve ist in Fig. 2 dargestellt. Im Bereich zwischen 20 und 230° C treten 2 Maxima auf. Das erste Maximum liegt bei 135° C, das zweite bei 192° C. Beim erneuten Erwärmen ohne vorherige Bestrahlung wurde nur der Nulleffekt gemessen.

Um festzustellen, ob parallel zur Exoelektronenemission Leitfähigkeitsmaxima auftreten, wurden von 5 Einkristallen Leitfähigkeitsglowkurven nach vorausgegangener Röntgenbestrahlung aufgenommen. Bei

keinem der untersuchten Einkristalle konnte im Temperaturbereich zwischen 20 und 280° C ein Leitfähigkeitsmaximum festgestellt werden, obwohl die Bestrahlungszeit von anfänglich  $\frac{1}{2}$  Std bis auf 3 Std ausgedehnt wurde (Fig. 4).

Um die Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen zu ergänzen und insbesondere das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu vergrößern,

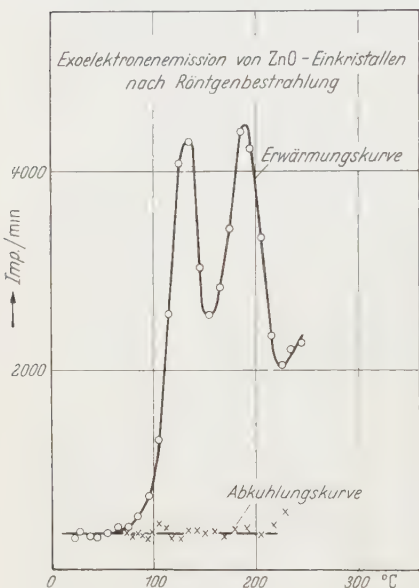


Fig. 2. Die Exoelektronenemission von ZnO-Einkristallen bei zeitlinearer Erwärmung (20° C/min) nach vorheriger  $\frac{1}{2}$ stündiger Röntgenbestrahlung (60 kV; 3,9 mA). Die beim Abkühlen auftretenden Impulszahlen sind mit dem Nulleffekt identisch

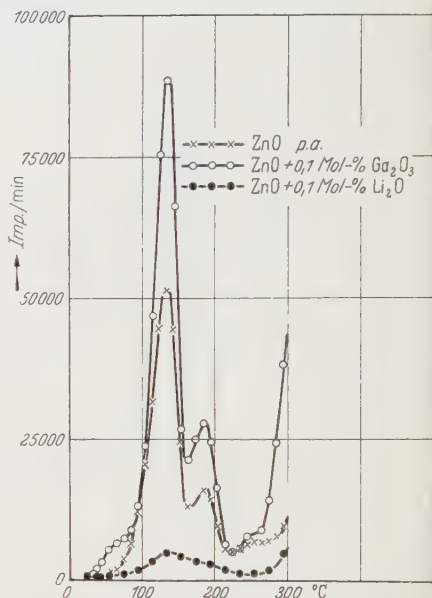


Fig. 3. Die Exoelektronenemission verschieden dotierter Zinkoxydpulver bei zeitlinearer Erwärmung (20° C/min) nach vorheriger  $\frac{1}{2}$ stündiger Röntgenbestrahlung (60 kV; 3,9 mA). Vgl. auch Fig. 5

wurden nach einem von MOLLWO angegebenen Verfahren dünne ZnO-Schichten hergestellt<sup>4</sup>. Auch bei diesen dünnen Schichten konnten durch Röntgenstrahlung im Temperaturbereich zwischen 20 und 250° C keine Leitfähigkeitsmaxima erzeugt werden. Die Interpretation dieses Ergebnisses ist allerdings nicht unproblematisch, da es sich um polykristallines Material handelt.

Bei der Untersuchung von Zinkoxydpulvern zeigte es sich, daß die Emissionsmaxima genau an den gleichen Stellen liegen wie bei den Einkristallen. Eine Dotierung des Zinkoxydpulvers mit Li<sub>2</sub>O oder Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu 0,5 Mol-% ändert weder die Lage der ursprünglich vorhandenen Maxima noch werden neue Emissionsmaxima (Temperaturbereich:

<sup>4</sup> MOLLWO, E.: Reichsber. Phys. 1, 1 (1944).

20 bis 280°C) beobachtet\*. Wohl aber wird die Emissionsintensität, d.h. die Höhe der bereits vorhandenen Maxima beeinflusst (Fig. 3). Um festzustellen, ob dies durch Änderungen der spezifischen Oberfläche bedingt ist, wurden die Oberflächen einiger Proben nach der B.E.T.-Methode bestimmt. Im Dotierungsbereich zwischen 0,1 Mol-%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und 0,1 Mol-%  $\text{Li}_2\text{O}$  schwankte die spezifische Oberfläche zwischen 1,9 und 1,4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Es sei noch darauf hingewiesen, daß sämtliche Proben einschließlich des reinen Zinkoxyds der gleichen Vorbehandlung unterworfen wurden. Die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Dotierung ist in Fig. 5 dargestellt. Als Maß für die Emissionsintensität wurde die Höhe des ersten Maximums (135°C) benutzt. Da bei der Exoelektronenemission Intensitätsmessungen nicht sehr genau durchführbar sind, sind die auftretenden Schwankungen groß. Dessen ungeachtet kann mit Sicherheit gesagt werden, daß durch Lithiumdotierungen die Emission abgeschwächt wird. Durch Galliumdotierungen wird die Emission im Mittel verstärkt. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß bei der CO-Oxydation an Zinkoxydkatalysatoren die Aktivierungsenergie mit wachsendem Lithiumgehalt zu-, mit wachsendem Galliumgehalt dagegen abnimmt<sup>5, 6</sup>. Es scheint also in diesem Falle eine

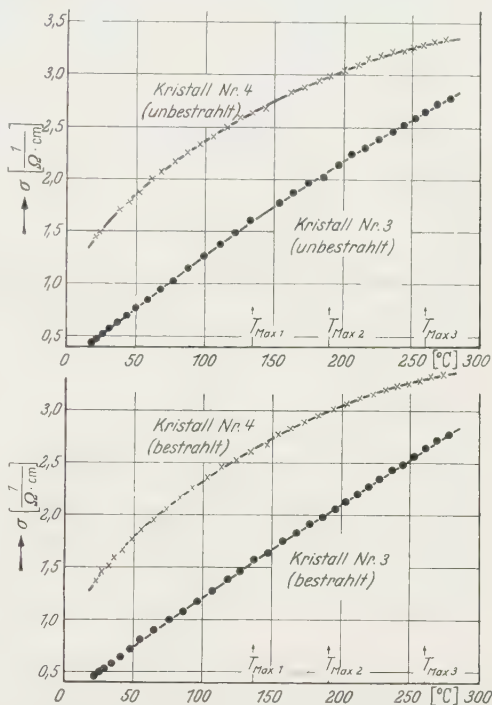


Fig. 4. Leitfähigkeitsglowkurven von ZnO-Einkristallen nach und ohne vorherige Röntgenbestrahlung (60 kV; 3,9 mA; 1,5 Std.).  $T_{\text{Max 1}}$ ,  $T_{\text{Max 2}}$  und  $T_{\text{Max 3}}$  zeigen die Temperaturen an, bei welchen Leitfähigkeitsmaxima auftreten sollten, falls die Exoelektronenemission durch eine Elektronenanreicherung im Leitungsband („Maxwell-Schwanz“) verursacht würde

\* Das bei galliumdotierten Proben zwischen 20 und 100°C angedeutete Maximum wurde in derselben Form teilweise auch bei nichtdotierten Proben beobachtet. Es handelt sich möglicherweise um die Reste eines Maximums, das in Nähe der Zimmertemperatur liegt.

<sup>5</sup> SCHWAB, G.M., u. J. BLOCK: Z. Elektrochem. **58**, 756 (1954).

<sup>6</sup> SCHWAB, G.M.: Semiconductor Surface Physics, S. 283. University of Pennsylvania Press 1957.

Parallelität zwischen Exoelektronenemission und katalytischer Aktivität zu bestehen.

Der Versuch Zinkoxydpulver mittels U.V.-Strahlung (Quecksilberdampflampe) zur Exoelektronenemission anzuregen, schlug fehl. Sollte die Emissionsfähigkeit einer durch Röntgenstrahlen angeregten Probe durch U.V.-Bestrahlung auf die Hälfte abgeschwächt werden (Intensitätsmaß: 1. Maximum), so war eine mehrstündige ( $\sim 3$  bis 5 Std) Bestrahlung erforderlich.

Um festzustellen, wie lange sich die Emissionsfähigkeit von bestrahltem ZnO hält, wurde mit 0,1 Mol-%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dotiertes Zinkoxydpulver,

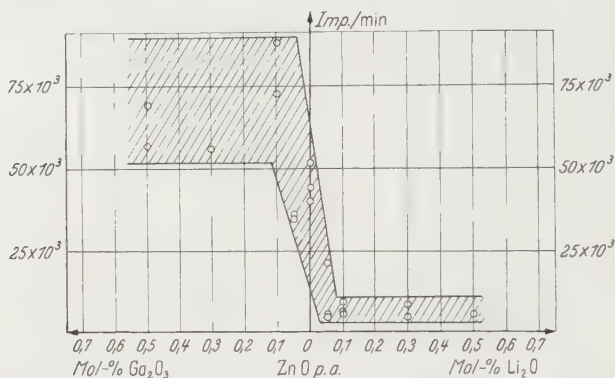


Fig. 5. Die Intensität der Exoelektronenemission von Zinkoxydpulver in Abhängigkeit vom Zusatz anderswertiger Oxyde. Die Kreise stellen die Höhe des ersten Maximums ( $135^\circ \text{C}$ ) von solchen Emissionskurven dar, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben sind

$\frac{1}{2}$  Std einer Röntgenbestrahlung ausgesetzt und dann in 3 Proben aufgeteilt. 1 Std nach Beendigung der Bestrahlung wurde die Exoelektronenemission der ersten Probe gemessen. Die Emissionsintensität [Maß: 1. Maximum ( $135^\circ \text{C}$ )] betrug 78000 Imp./min. Nach weiteren 25 Std wurde die Emission der zweiten Probe gemessen, deren Emissionsintensität 72000 Imp./min betrug. Die Messung der 3. Probe erfolgte nach 1030 Std. Es ergab sich eine Intensität von 61000 Imp./min. Die Abnahme der Emissionsfähigkeit mit der Zeit ist also gering.

Es ist auffallend, daß die beiden bei Zinkoxyd auftretenden Hauptmaxima ( $\sim 135^\circ \text{C}$ ;  $\sim 192^\circ \text{C}$ ) auch bei zahlreichen anderen Stoffen mit wechselnder Intensität beobachtet werden. Siehe zum Vergleich z.B. die Emissionskurve von Silber<sup>7</sup>. Im übrigen sei in diesem Zusammenhang auch auf die Arbeit von HIESLMAIR und MÜLLER verwiesen<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> NASSENSTEIN, H., u. R. MENOLD: Acta phys. Austriaca **10**, 453 (1957).

<sup>8</sup> HIESLMAIR, H., u. H. MÜLLER: Z. Physik **152**, 642 (1958).

## II. Deutung der Versuchsergebnisse

1. **Allgemeines.** Unabhängig voneinander kamen BOHUN und NASSENSTEIN zu dem Schluß, daß die Exoelektronen hochgelegenen Energietermen entstammen<sup>9, 10</sup>. Heute ist nun die Ansicht vorherrschend, daß diese Energieterne durch Fehler im Kristallgitter bedingt sind. Zur Deutung des Elementarprozesses werden die für die Phosphoreszenz gültigen Modellverstellungen herangezogen.

Nach der Bestrahlung von Festkörpern mit Röntgenstrahlen zeigt deren Exoelektronenemission beim Erwärmen Maxima, die für das Vorhandensein von Ladungsträgern in metastabilen Zuständen sprechen. Es wird angenommen, daß die aufzubringende Aktivierungsenergie benötigt wird, die Ladungsträger in die Bänder zu bringen. Damit kann der mathematische Formalismus der Randall-Wilkinschen Theorie übernommen werden. Die Glowkurven der Exoelektronenemission lassen sich dann nach dem gleichen Schema auswerten wie die Glowkurven der Phosphoreszenz. Insbesondere kann die Gleichung

$$E = 25 K T_{\text{Max}}.$$

( $K$  = Boltzmannkonstante;  $T_{\text{Max}}$  = absolute Temperatur, bei der das Emissionsmaximum auftritt) zur Bestimmung der vorkommenden Aktivierungsenergien herangezogen werden\*. Die Tatsache, daß in einigen Fällen Maxima der Exoelektronenemission und der Phosphoreszenz bei der gleichen Temperatur gefunden wurden, spricht für diese Auffassung<sup>11</sup>. Über das Zustandekommen des eigentlichen Emissionsaktes besteht noch keine Klarheit. Die wichtigsten Auffassungen seien kurz dargelegt:

a) Elektronen gelangen aus metastabilen Zuständen ins Leitungsband. Dort stellt sich eine thermische Gleichgewichtsverteilung ein. Die energiereichsten Elektronen („Maxwell-Schwanz“) sollen befähigt sein, den Festkörper zu verlassen. (Dieser Mechanismus wird bei der weiteren Diskussion als Mechanismus A bezeichnet.)

b) Nach ihrer Befreiung aus metastabilen Zuständen rekombinieren die Ladungsträger. Die dabei frei werdende Energie wird auf freie Elektronen übertragen und befähigt diese, die Austrittsarbeit zu leisten (Dieser Mechanismus wird bei den späteren Ausführungen als Mechanismus B bezeichnet.)

\* Nach neueren Untersuchungen<sup>12</sup> ergibt diese Näherungsformel selbst dann, wenn ein Wiederanhaften von Elektronen nicht vernachlässigt werden kann, recht gute Werte.

<sup>9</sup> NASSENSTEIN, H.: Naturwiss. **41**, 329 (1954). — Z. Naturforsch. **10a**, 944 (1955).

<sup>10</sup> BOHUN, A.: Czech. J. Phys. **4**, 88, 89, 91, 139 (1954).

<sup>11</sup> Diskussionstagung Innsbruck: Acta phys. Austriaca H. 4 (1957).

<sup>12</sup> BÖER, K. W., S. OBERLÄNDER u. J. VOIGT: Ann. Phys. **2**, 130 (1958).

Beiden Auffassungen liegt ein gemeinsamer Gedanke zugrunde: Der Emissionsschritt besteht aus 2 Teilschritten,

- $\alpha)$  der Freisetzung von Ladungsträgern aus metastabilen Zuständen,
- $\beta)$  dem eigentlichen Emissionsakt.

Solange es sich bei den emittierenden Substanzen um Isolatoren handelt, bereitet die Deutung der Exoelektronenemission mit den dargelegten Vorstellungen keine Schwierigkeiten. Prinzipielle Probleme treten aber dann auf, wenn es sich um ausgesprochene Halbleiter handelt.

**2. Der Emissionsprozeß.** Soll die Emission nach dem Mechanismus A erfolgen, so muß während der Emission die Konzentration der freien Elektronen stark erhöht sein. Die Elektronenkonzentration im Leitungsband muß insbesondere mit größer werdender Emissionsintensität zunehmen und bei geringer werdender Emissionsintensität wieder abnehmen. Daraus folgt, daß sich Emissionsmaxima auch als Leitfähigkeitsmaxima bemerkbar machen sollten. Obwohl beim Zinkoxyd im Temperaturbereich zwischen 20 und 220° C nach Röntgenanregung zwei Emissionsmaxima beobachtet wurden, konnten im gleichen Temperaturbereich keine Leitfähigkeitsmaxima gefunden werden. Daraus folgt, daß beim Zinkoxyd die Exoelektronenemission nicht nach dem Mechanismus A erfolgen kann.

Zum gleichen Schluß gelangt man auch auf Grund des Bändermodells von ZnO: Zinkoxyd ist ein *n*-Leiter, dessen Fermi-niveau — soweit es sich um Einkristalle handelt — dicht unterhalb der Leitungsbandkante liegt ( $\sim 0,1$  bis  $0,2$  eV). Die beobachteten Emissionsmaxima entsprechen Aktivierungsenergien von rund  $0,9$  und  $1$  eV (bzw.  $1,1$  eV). Unter der Voraussetzung, daß a) die gemessenen Aktivierungsenergien den Abstand Haftstellenniveau — Leitungsbandkante darstellen und daß b) im ganzen Kristall die gleichen Verhältnisse herrschen, folgt daraus, daß die Niveaus der für die Exoelektronenemission verantwortlichen Haftstellen so weit unterhalb des Fermi-niveaus liegen, daß sie bei Zimmertemperatur vollständig aufgefüllt sein sollten. Eine Röntgenbestrahlung zur Besetzung der Haftstellen wäre also unnötig. Daraus folgt, daß — falls der Mechanismus A wirksam ist — die nach Röntgenanregung gemessene Exoelektronenemission auch ohne vorherige Bestrahlung auftreten müßte. Ein derartiger Effekt konnte aber nicht beobachtet werden. Die Annahme, daß im ganzen Kristall die gleichen Verhältnisse herrschen, trifft nicht zu, da sich an der Oberfläche des Zinkoxyds unter normalen Bedingungen chemisorbierter Sauerstoff (wahrscheinlich vorwiegend  $O_2^-$ ) befindet, der zu einer Verarmungsschicht führt. Ist nun die Bandaufbiegung sehr stark, so wäre es denkbar, daß nach der Bestrahlung Elektronen in Störniveaus „eingefroren“

sind, die sich oberhalb des Fermi-niveaus  $F$  befinden (Fig. 6). Diese wenigen zusätzlichen aus der Randschicht kommenden Elektronen können aber bei einem ausgedehnten Einkristall gegenüber den bereits vorhandenen freien Elektronen nicht so stark ins Gewicht fallen, daß es allein auf Grund der Konzentrationserhöhung („Maxwell-Schwanz“) zu einer Elektronenemission kommt\*. Außerdem ist — wie bei der Besprechung des Mechanismus B näher ausgeführt wird — anzunehmen, daß die Bandaufbiegung so gering ist, daß sich keine Elektronen in metastabilen Zuständen halten können.

Sowohl die Überlegungen auf Grund des Bändermodells als auch das Experiment zeigen, daß eine Emission nach dem Mechanismus A nicht möglich ist.

Auch für das Zustandekommen einer Exoelektronenemission nach dem Mechanismus B ist das Vorhandensein von Ladungsträgern in metastabilen Zuständen Voraussetzung. Bereits die Nichtbeobachtbarkeit von Extrema bei den Leitfähigkeitsglowkurven von Zinkoxyd-einkristallen nach Röntgenbestrahlung zeigt, daß die Zahl von in metastabilen Zuständen gespeicherten Ladungsträgern nicht groß sein kann. Ferner zeigt sich bei Betrachtung des Bändermodells von Zinkoxyd, daß zumindest im Kristall-

innern keine metastabilen Zustände zu erwarten sind: Es sind jederzeit genügend freie Elektronen vorhanden, die bereit sind, in nicht besetzte Zentren zu fallen und diese bis in unmittelbare Nähe des hochliegenden Fermi-niveaus aufzufüllen. Eine Speicherung von Ladungsträgern in metastabilen Zuständen sollte also nicht möglich sein. Es ist allerdings denkbar, daß sich auf Grund der besonderen Verhältnisse in der Randschicht dort Ladungsträger in metastabilen Zuständen befinden. Diese Möglichkeit werde für Elektronen näher untersucht: Elektronen sind dann in metastabilen Zuständen gespeichert, wenn sie in Nichtgleichgewichtszuständen „eingefroren“ sind. In guter Näherung heißt dies, die Haftstellen  $E_t$  müssen 1. oberhalb des Fermi-niveaus  $F$  und 2. unterhalb einer Grenzlinie  $E_G$  liegen:

$$F \lesssim E_t \lesssim E_G.$$

Das Grenzniveau  $E_G$  ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einer bestimmten Temperatur  $T_0$  die Wahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung

\* Bei einem Pulver, dessen Korngröße so klein ist, daß sich die Verarmungs-randschicht über das ganze Korn erstreckt, ist dies denkbar.

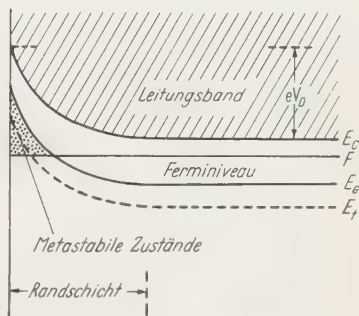


Fig. 6. Zur Möglichkeit des Auftretens metastabiler Zustände in der Randschicht. Elektronen sind dann in metastabilen Zuständen gespeichert, wenn sie in Nichtgleichgewichtszuständen „eingefroren“ sind:  $F \lesssim E_t \lesssim E_G$ . Es ist denkbar, daß diese Bedingung in der Randschicht erfüllt ist, obwohl dies im Innern nicht der Fall zu sein braucht

von Elektronen aus tieferliegenden Haftstellen sehr viel kleiner als 1 ist, während für Haftstellen oberhalb von  $E_G$  diese Bedingung nicht erfüllt ist\*. Es ist denkbar, daß die Bedingung  $F \lesssim E_t \lesssim E_G$  bei genügender Bandaufbiegung in der Randschicht erfüllt ist, obwohl dies im Kristallinnern nicht der Fall zu sein braucht (Fig. 6). Dazu wäre es aber erforderlich, daß für die Erklärung der bei den Einkristallen beobachteten Maxima eine Bandaufbiegung von rund 1 eV existiert. Die Bandaufbiegung ist aber sicher kleiner als 1 eV<sup>13</sup>. MORRISON rechnet bei Zinkoxyd mit einer Bandaufbiegung von 0,5 eV<sup>14</sup>. Daraus folgt, daß — falls die für die Bandaufbiegung angenommenen Werte stimmen — die obige Bedingung für die Speicherung von Elektronen in metastabilen Zuständen nicht erfüllt ist. Auch dann, wenn eine primäre Befreiung von Defektelektronen aus metastabilen Zuständen angenommen wird, bereitet die Deutung der Elektronenemission als Folge eines Rekombinationsschrittes Schwierigkeiten, die nur ganz kurz angedeutet werden sollen: Einerseits darf die Elektronenkonzentration im Leitungsband nicht zu groß sein, damit die sich in metastabilen Zuständen befindlichen Defektelektronen nicht vor ihrer thermischen Befreiung durch Rekombinationseffekte „ausgelöscht“ werden. Andererseits muß die Elektronenkonzentration im Leitungsband genügend groß sein, damit genügend Elektronen für die Übernahme der Rekombinationsergie und letztlich zur Emission zur Verfügung stehen. Falls der von MORRISON angegebene Wert von 0,5 eV für die Bandaufbiegung zutreffend ist, sollten Defektelektronen in tieferliegenden Haftstellen in relativ kurzer Zeit „ausgelöscht“ werden. Der experimentelle Befund zeigt aber, daß sich die für die Exoelektronenemission verantwortlichen Ladungsträger über sehr lange Zeiten in ihren Haftstellen halten können.

Falls der Mechanismus B als wirksam angenommen wird, ist es ferner unverständlich, warum nach U.V.-Anregung keine Exoelektronenemission beobachtbar ist. Denn bei der Bestrahlung war die Energie der Photonen größer als die Breite des verbotenen Bandes ( $\approx 3,2$  eV). Dies müßte zu einer Besetzung der für die Exoelektronenemission verantwortlichen Haftstellen führen.

### III. Diskussion

Die Experimente zeigen mit Sicherheit, daß die Exoelektronenemission im Falle des Zinkoxyds nicht nach dem Mechanismus A ablaufen kann. Die auf dem Bändermodell basierenden Überlegungen

\* Man kann deshalb in erster Näherung von einer Grenzlinie sprechen, weil die Wahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung proportional  $\exp[-(E_C - E_t)/kT]$  ist. Erster Orientierungswert für  $E_G$ :  $E_G \approx E_C - 25 kT_0$ .

<sup>13</sup> HEILAND, G.: Z. Physik **142**, 415 (1955).

<sup>14</sup> MORRISON, S.R.: Advances in Catalysis, Bd. VII, S. 259. New York: Academic Press 1955.

führen zu dem gleichen Ergebnis. Auch die Deutung des Emissionsprozesses nach dem Mechanismus B bereitet Schwierigkeiten: Im Kristallinnern können — wie aus dem Bändermodell hervorgeht — keine Ladungsträger in metastabilen Zuständen gespeichert werden. Die Experimente stehen mit diesem Schluß in Einklang. Die einzige Möglichkeit für die Speicherung von Ladungsträgern in metastabilen Zuständen im Kristall wäre in der Randschicht, die ja beim Mechanismus B maßgebend ist, gegeben. Dies ist aber wie oben gezeigt wurde, zumindest unwahrscheinlich.

Da im Kristall selbst die Unterbringung metastabiler Zustände Schwierigkeiten bereitet, liegt es nahe anzunehmen, daß die emittierten Exoelektronen der Sorptionsschicht entstammen. Auf eine derartige Möglichkeit wurde schon von anderer Seite aufmerksam gemacht<sup>15</sup>. Ein Hinweis für die Richtigkeit dieser Hypothese ist die Tatsache, daß die bei ZnO beobachteten Maxima auch bei anderen Stoffen mit wechselnder Intensität in Erscheinung treten. Die Abnahme der Emissionsintensität bei Lithiumzusatz ließe sich dann dadurch erklären, daß den zu sorbierenden Stoffen (z.B. Sauerstoff) weniger Elektronen zur Verfügung stehen, was zu einer Verringerung der Anzahl der adsorbierten Atome führt<sup>16</sup>. Gleichzeitig damit sollte die Zahl der aktiven Zentren abnehmen. Verschiedene Sorptionszustände könnten zu verschiedenen Emissionsmaxima führen. Für diese Deutung spricht auch ein experimentelles Analogon in der Lumineszenz, auf welches bereits von HIESLMAIR und MÜLLER hingewiesen wurde<sup>8</sup>: Bei vielen Festkörpern tritt nach Benetzung mit Wasser eine Lumineszenzstrahlung auf, die weder am trockenen Kristall selbst noch am Wasser beobachtet werden konnte. Die Experimente zeigten, daß die spektrale Verteilung dieser Lumineszenzstrahlung für verschiedene Festkörper erstaunlich ähnlich war<sup>17</sup>.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO, Erlangen, möchte ich für die Überlassung der verwendeten ZnO-Einkristalle herzlich danken. Herrn Professor Dr. K. HAUFFE und Herrn Dr. E. G. SCHLOSSER, Höchst, bin ich für die Überlassung von dotierten Zinkoxydpulvern zu Dank verpflichtet. Danken möchte ich auch Herrn Dr. R. MATEJEC für die Beratung beim Aufbau der Leitfähigkeitsapparatur.

Mein ganz besonderer Dank aber gebührt Herrn Dr. habil. H. NASSENSTEIN für wertvolle Diskussionen und die stetige Förderung der Arbeit.

<sup>15</sup> SEIDL, R.: Acta phys. Austriaca **10**, 402 (1957).

<sup>16</sup> Siehe z.B. HAUFFE, K.: Advances in Catalysis, Bd. VII, S. 213. New York: Academic Press 1955.

<sup>17</sup> EWLES, J., u. G. C. FARNELL: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 216 (1949).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

## **Ionisierungs- und Umladequerschnitte von Wasserstoff-Atomen und Ionen von 9 bis 60 keV in Wasserstoff**

Von

FRED SCHWIRZKE\*

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. September 1959)

This paper describes the measurement of ionization and charge exchange cross-sections for hydrogen atoms ( $H^0$ ), Protons ( $H^+$ ) and molecular hydrogen ions  $H_2^+$  and  $H_3^+$  in hydrogen gas in the energy range 9 to 60 keV. Further, the emission of secondary electrons from copper-beryllium by impact of these particles was measured. A beam of monoenergetic neutral hydrogen atoms was produced by charge exchange of a beam of protons in a gas chamber. Separation of the charged and uncharged components was accomplished by a magnetic field. The pressure in the chamber in which the cross-sections were measured was so low, that only a few particles of the incident beam suffered an effective collision. The positive and negative charges, which were produced by ionization and charge exchange along the path of the beam, were extracted by a transverse electric field and the saturation current was measured. The intensity of the neutral beam was determined at the same time by repeated charge exchange in an 80 m $\mu$  thick foil of aluminium-oxide.

### **I. Einleitung**

Ionisierungs- und Umladeprozesse durch schnellbewegte Ionen und Atome interessieren nicht nur in der Gasentladungs-Physik, sie treten auch auf bei der Wechselwirkung von Kernstrahlung mit Materie, bei überschallschnellen Druckwellen mit Verdichtungsstößen, bei Teilchenbeschleunigern und beim Fusionsproblem, bei dem die gewünschten Temperaturen gaskinetische Geschwindigkeiten bedeuten, die in die Größenordnung der hier untersuchten fallen.

Das Ziel dieser Arbeit war, die Ionisierungs- und Umladequerschnitte des neutralen Wasserstoff-Atoms  $H^0$  in Wasserstoff zu messen. Diese sollten sich nicht wesentlich von denen des Deuteriums, bezogen auf gleiche Relativgeschwindigkeit, unterscheiden, da sich die Umlade- und Ionisierungsprozesse in der Elektronenhülle abspielen.

Eine ausführliche Zusammenfassung über Umladung und Ionisation durch positive Ionen in verschiedenen Gasen findet sich bei MASSEY-

---

\* Jetzt am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik München.

BURHOP<sup>1</sup>, sowie bei ALLISON-WARSHAW<sup>2,3</sup>. Dagegen ist das Verhalten von energiereichen Atomen in bezug auf diese Prozesse bisher kaum untersucht worden. Der Grund ist in experimentellen Schwierigkeiten zu suchen, die bei der exakten Messung von Strahlintensitäten ungeladener Teilchen auftreten. Über den Ionisierungsquerschnitt des Protons  $H^+$  in Wasserstoff sind nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden mit voneinander abweichenden Ergebnissen<sup>4-6</sup>. So schien es zweckmäßig, diesen Querschnitt nochmals zu messen und insbesondere die Messungen nach höherer Energie auszudehnen, da bisher nur Ergebnisse bis 35 keV vorlagen. Der Umladequerschnitt des Protons in Wasserstoff wurde öfters bestimmt<sup>4,7 11</sup>.

Ionisierungs- und Umladequerschnitte für Protonen und Wasserstoffatome in Wasserstoff sind quantentheoretisch mit Hilfe der Bornschen Näherung berechnet worden<sup>12,13</sup>. Es war von Interesse, den theoretisch berechneten Ionisierungsquerschnitt des Wasserstoffatoms experimentell zu prüfen.

Weiterhin wurden die Umlade- und Ionisierungsquerschnitte der Wasserstoff-Molekülonen  $H_2^+$  und  $H_3^+$  in Wasserstoff für den Energiebereich von 10 bis 60 keV bestimmt.

Sämtliche Wirkungsquerschnitte wurden in dieser Arbeit direkt gemessen durch Sammeln der durch Umladung und Ionisation im Gase entstehenden langsamen Ionen und Elektronen in einem transversalen elektrischen Feld.

Die Versuchsanordnung ermöglichte auch die Sekundär-Elektronen-auslösung bei dem Aufprall von  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  Teilchen auf eine Kupfer-Berylliumplatte zu messen.

Die Ionisierungs- und Umladeprozesse beim Einschub von Wasserstoffatomen  $H^0$  und -Ionen  $H^+$  in Wasserstoff kann man durch folgende Gleichungen beschreiben:

<sup>1</sup> MASSEY, H. S. W., u. E. H. S. BURHOP: *Electronic and Ionic Impact Phenomena*. Oxford 1952.

<sup>2</sup> ALLISON, S. K., u. S. D. WARSHAW: *Rev. Mod. Phys.* **25**, 779 (1953).

<sup>3</sup> ALLISON, S. K.: *Rev. Mod. Phys.* **30**, 1137 (1958).

<sup>4</sup> KEENE, J. P.: *Phil. Mag.* **40**, 369 (1949).

<sup>5</sup> FOGEL, I. M., L. I. KRUPNIK u. B. G. SAFRONOV: *J. Exp. Theor. Phys.* **1**, 415 (1955).

<sup>6</sup> GILBODY, H. B., u. J. B. HASTED: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **240**, 382 (1957).

<sup>7</sup> WOLF, F.: *Ann. Phys.* **27**, 543 (1936).

<sup>8</sup> RIBE, F.: *Phys. Rev.* **83**, 1217 (1951).

<sup>9</sup> HASTED, J. B., u. J. B. H. STEDEFORD: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **227**, 446 (1955).

<sup>10</sup> STIER, P. M., u. C. F. BARNETT: *Phys. Rev.* **103**, 896 (1956).

<sup>11</sup> CURRAN, R., T. M. DONAHUE u. W. H. KASNER: *Phys. Rev.* **114**, 490 (1959).

<sup>12</sup> BATES, D. R., u. G. W. GRIFFING: *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **66**, 961 (1953).

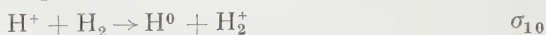
<sup>13</sup> JACKSON, J. D., u. H. SCHIFF: *Phys. Rev.* **89**, 359 (1953).

Ionisation:



Umladung:

zugehöriger Wirkungsquerschnitt:



Die erste Indexzahl beim Umladequerschnitt kennzeichnet den Ladungszustand des einfallenden Teilchens vor dem Stoß, die zweite den nach dem Stoß.

Werden primär Protonen in eine Gasstrecke eingeschlossen, so nimmt durch Umladungen ihre Zahl ab und die Zahl  $n_0$  der neutralen Wasserstoffatome  $\text{H}^0$  wächst entsprechend. Weiterhin verliert ein Teil der gebildeten  $\text{H}^0$  wieder sein Elektron durch Rückumladung. Ist der Druck in der Umladestrecke genügend groß oder der zurückgelegte Weg hinreichend lang, dann stellt sich das Umladegleichgewicht ein.

Das Verhältnis von geladenen  $n_1$  zu neutralen  $n_0$  Teilchen im Strahl nimmt einen konstanten Wert an, der nur von den Wirkungsquerschnitten abhängt:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10}}$$

Die Wirkungsquerschnitte und damit der Wert des Umladegleichgewichts sind von der kinetischen Energie der Teilchen und der Gasart abhängig. Experimentell ist der Zustand des Umladegleichgewichts erreicht, wenn eine weitere Druckerhöhung in der Umladekammer das Verhältnis  $n_1/n_0$  nicht mehr verändert.

Zur Einstellung des Umladegleichgewichts kann der Strahl an Stelle einer Gasstrecke auch eine Folie durchlaufen. Das Verhältnis  $n_1/n_0$  der geladenen zur neutralen Komponente im Strahl nach Austritt aus der Folie ist unabhängig von dem Ladungszustand des in die Folie eintretenden Strahles. So ist es möglich, die Intensität eines neutralen Strahles durch den Nachweis der geladenen Komponente im Umladegleichgewicht nach Austritt aus einer Folie zu messen.

## II. Versuchsanordnung

Aus einer HF-Entladung wird durch eine Zugspannung von 5,5 kV ein intensiver Ionenstrahl gezogen und mit Hilfe eines Ionenkondensors und dreier elektrostatischer Linsen fokussiert und nachbeschleunigt. Der Magnet  $M_1$  mit  $30^\circ$  Ablenkung trennt die Protonen von den Molekülonen. Durch ein System von Blenden mit Öffnungen von 1,5 mm Durchmesser, die als Druckstufen dienen, gelangt der  $\text{H}^+$ -Strahl in die Umladekammer. Über ein Kapillarsystem wird durch Gaszufuhr in der Kammer ein Druck von  $7 \cdot 10^{-3}$  Torr eingestellt, der bei einer Länge der Kammer von 60 cm für die Einstellung des Umladegleichgewichtes ausreicht.

Nach Austritt aus der Umladekammer trennt der Magnet  $M_2$  die  $H^+$  von den  $H^0$ .

Die Meßkammer besteht aus einem Glasrohr von 30 cm Länge und 6 cm Durchmesser, in welches die Platten des Meßkondensators und das Auffängersystem eingeschmolzen sind. Von den vier Meßplatten oben und unten dienen die mittleren beiden von 8 cm Länge als Meßstrecke selbst, die vordere 2 cm und die hintere 4 cm lange zur Homogenisierung des elektrischen Feldes. Um ein Verfälschen der Messungen durch Sekundärelektronen zu vermeiden, ist 5 mm über der Kathode ein mit

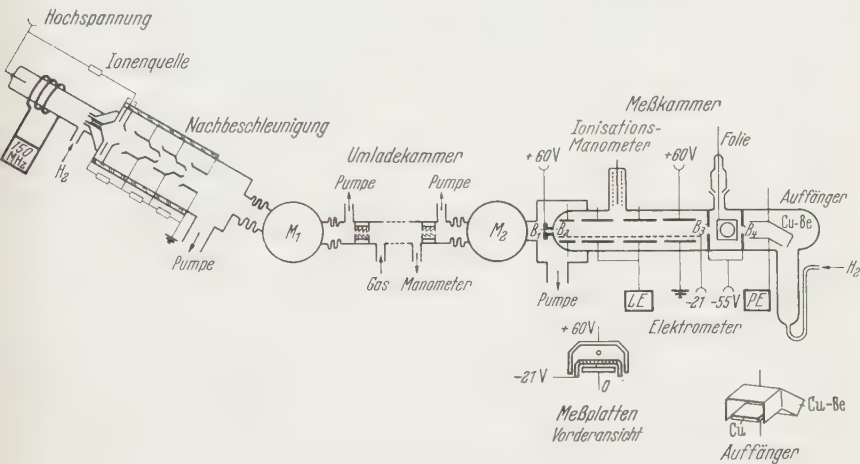


Fig. 1. Versuchsanordnung schematisch

21 V negativ gegenüber der Kathode vorgespanntes Gitter angebracht. Die Meßplatten sind vergoldet. Die Eintrittsblende  $B_1$  in die Meßkammer, die gleichzeitig als Druckstufe dient, hat eine Bohrung von 1,5 mm. Eine zweite Blende  $B_2$  mit 3 mm Durchmesser liegt auf  $-60$  V gegenüber  $B_1$  und soll den an der Blende ausgelösten Sekundärelektronen den Eintritt in die Meßkammer verwehren. Die Blenden  $B_3$  und  $B_4$ , an die eine Spannung von  $-60$  V gegen Erde gelegt ist, hindern die von der Folie ausgehenden Sekundärelektronen am Eintritt in den Auffänger bzw. in das Meßsystem. Die Blende  $B_4$  verhindert außerdem das Entweichen von Sekundärelektronen aus dem Auffänger.

Die obere Platte des Auffängers ist ein Kupfer-Beryllium-Blech, welches einen großen Sekundärelektronen-Auslösungskoeffizienten hat. Um diesen noch zu vergrößern wird der Strahl unter einem Einfallswinkel von  $60^\circ$  auf das Blech geschossen.

Der Auffänger hat eine doppelte Funktion.

1. Als Faraday-Auffänger geschaltet sind untere und obere Platte verbunden.

2. Zum Messen des neutralen Strahles wird die Cu-Be-Platte an — 60 V gelegt und der Sekundärelektronenstrom zur unteren Platte gemessen.

Durch einen Schliff kann eine Aluminiumoxyd-Folie in den Strahlengang gedreht werden.

Die in der Meßkammer durch Ionisation und Umladung entstandenen Ladungen fließen durch Anlegen eines elektrischen Feldes zu den Meßplatten. Die Ströme in der Größenordnung von  $10^{-11}$  bis  $10^{-12}$  Amp werden durch ein Lutz-Edelmann-Elektrometer, der Auffängerstrom von ungefähr  $10^{-9}$  Amp mit einem Pohlschen Einfaden-Elektrometer gemessen. Um störende Influenz von seiten der Hochspannungszuführung zu vermeiden, sind die Elektrometer und die Meßkammer durch einen Metallkasten elektrostatisch abgeschirmt. Zur Erhöhung der Isolation auf der Außenseite des Glasrohres ist die Meßkammer mit einer Plastikfolie umhüllt und als Trockenmittel  $\text{CaCl}_2$  in die Umhüllung gestellt.

Die Aluminiumoxyd-Folien mit einer Dicke von 50 bis 200  $\text{m}\mu$  und einem Durchmesser von 1 cm wurden elektrolytisch hergestellt. Die Dicke der Folie ließ sich durch die angelegte Spannung regulieren, sie ist dieser proportional und beträgt  $1,65 \text{ m}\mu/\text{V}$ <sup>14</sup>.

Die Wasserstoffreinigung und Zufuhr erfolgt durch ein geheiztes Palladiumrohr. Der Druck in der Meßkammer beträgt  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr. Er ist so niedrig, daß von den eingeschossenen Teilchen nur ungefähr 1% einen Stoß erleiden, der zur Umladung oder Ionisation führt. Bei den großen Umladequerschnitten im niedrigen Energiebereich steigt dieser Wert bis auf 6%. Es ist also unwahrscheinlich, daß ein Teilchen auf der Meßstrecke zwei oder mehrere wirksame Zusammenstöße mit Ruhegasmolekülen erleidet.

Der Druck in der Meßkammer wird mit einem Ionisationsmanometer gemessen, welches für Wasserstoff nach einem McLeod-Vakuummeter geeicht worden war. An der Meßkammer ist eine Kühlfalle angeschmolzen, durch die der vom geheizten Palladiumrohr kommende Wasserstoff zugeführt wird. Außerdem sollen restliche Dämpfe ausgefroren werden.

Vor Beginn der Messung wird die Apparatur bis auf  $8 \cdot 10^{-6}$  Torr evakuiert.

### III. Meßmethoden

1. Der  $\text{H}^+$ -Strahl durchläuft die Umladekammer, welcher zunächst kein Gas zugeführt wird. Da trotzdem in dem Restgas und an den Blenden, besonders bei niedriger Energie, ein Bruchteil der  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}$  umlädt, wird für die  $\text{H}^+$ -Messung die gesamte Meßkammer mitsamt der Magnetkammer um den Mittelpunkt des Magneten  $M_2$  um einige Grade aus der geradlinigen Richtung herausgedreht, so daß die gebildeten  $\text{H}$

<sup>14</sup> HENNING, M.: Naturwiss. **42**, 604 (1955).

nicht mehr auf die Eintrittsblende der Meßkammer treffen. Ein schwaches Magnetfeld  $M_2$  lenkt den  $H^+$ -Strahl in die Meßkammer. Die durch Ionisation und Umladung auf der Meßstrecke gebildeten negativen und positiven Ladungen werden durch Anlegen eines transversalen elektrischen Feldes auf den Meßplatten gesammelt. Gleichzeitig wird im Faraday-Auffänger die Intensität des  $H^+$ -Stromes gemessen. Beide Messungen erfolgen über den gleichen Zeitraum integrierend. Dadurch werden die Werte von den Schwankungen der Strahlintensität unabhängig.

2. Zur Messung des Sekundärelektronen-Auslösungsvermögens der  $H^+$  wird die Cu-Be-Platte des Auffängers auf  $-55$  V gelegt. Die Meßstrecke wirkt jetzt wie eine Ionisationskammer und dient zur Dosierung des Strahles; am Lutz-Edelmann-Elektrometer wird wieder die gleiche Aufladung gemessen. Das Verhältnis von Sekundärelektronen-Strom zu Auffänger-Strom gibt die Anzahl der ausgelösten Sekundärelektronen pro auftreffendem Proton.

3.  $H^0$ -Messungen: Durch Gaszufuhr in die Umladekammer bilden sich neutrale Wasserstoffatome  $H^0$ . Die Meßkammer wird um den Magnet  $M_2$  in die geradlinige Stellung zurückgedreht. Das Magnetfeld krümmt die Bahnen der im Strahl noch vorhandenen  $H^+$ , so daß sie nicht mehr auf die Eintrittsblende der Meßkammer treffen. Zum Nachweis der  $H^0$ -Intensität im Auffänger bestehen drei Möglichkeiten:

- a) Die Folie wird in den Strahlengang gedreht und die  $H^+$ -Komponente des ins Umladegleichgewicht gebrachten Strahles gemessen.
- b) Sekundärelektronen-Auslösung ohne Folie im Strahlengang.
- c) Sekundärelektronen-Auslösung mit Folie im Strahlengang.

Die vierte Möglichkeit, durch ein Thermoelement die Intensität des neutralen Strahles zu messen wurde nicht benutzt, da dieses Verfahren träger reagiert als die Folienmethode und eine integrierende Messung nicht erlaubt.

Um die  $H^0$ -Intensität absolut mit Hilfe der Folie zu messen, muß das Umladegleichgewicht nach Austritt aus der Folie bekannt sein. Dieses kann durch einen Protonenstrahl von gleicher Energie und bekannter Intensität bestimmt werden, da das Verhältnis von geladener zu neutraler Komponente im Strahl nach Austritt aus der Folie unabhängig ist vom Ladungszustand des in die Folie eintretenden Strahles.

Da bei niedriger Energie (um  $10$  keV) nur ungefähr  $10\%$  der eingeschossenen Teilchen als  $H^+$  aus der Folie treten, ist die Bestimmung der  $H^0$ -Intensität vor der Folie, welche bei niedriger Energie an sich schon gering ist, mit einem großen Fehler behaftet. Genauere Ergebnisse erhält man in diesem Energiebereich, wenn die neutralen Wasserstoffatome  $H^0$  nach der Methode c) nachgewiesen werden. Während bei der

Methode a) nur der  $H^+$ -Anteil des Umladegleichgewichtes zum Nachweis der  $H^0$ -Intensität vor der Folie dient, trägt jetzt auch der weitaus größere  $H^0$ -Anteil des Umladegleichgewichtes durch seine Sekundärelektronenauslösung dazu bei. Denn unabhängig von der Art der eingeschossenen Teilchen,  $H^+$  oder  $H^0$ , muß der nach der Folie im Umladegleichgewicht befindliche Strahl beim Aufprall auf das Cu-Be-Blech die gleiche Sekundärelektronen-Ausbeute ergeben. Dadurch ist der Nachweis der  $H^0$ -Intensität vor der Folie nach „Eichen“ mit dem  $H^+$ -Strahl (Messung 1 in Verbindung mit 3 c) möglich.

#### IV. Meßergebnisse und Diskussion

##### 1. Ionisierungs- und Umladequerschnitte in Wasserstoff

a) Fig. 2 zeigt den gemessenen Ionisierungsquerschnitt für Protonen in Wasserstoff in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Zum Ver-

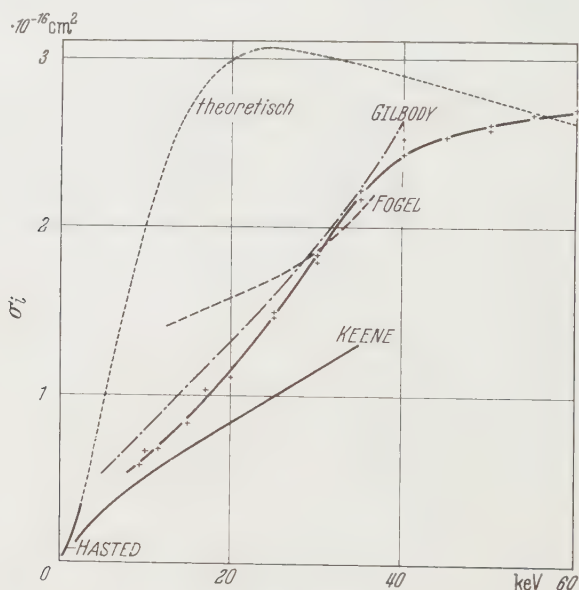


Fig. 2. Ionisierungsquerschnitt  $H^+$  in Wasserstoff

gleich sind die Ionisierungsquerschnitte anderer Autoren eingetragen. Bei 10 keV liegen die Meßpunkte dieser Arbeit zwischen den Werten von KEENE<sup>4</sup> und GILBODY<sup>6</sup>. Bei 30 keV besteht gute Übereinstimmung mit GILBODY. Oberhalb von 40 keV nimmt die Ionisierungskurve einen weit aus flacheren Anstieg. Die Meßkurven der anderen Autoren reichen nicht bis zu so hohen Energien, um das Umbiegen feststellen zu können.

Mit Hilfe der Bornschen Näherung berechneten BATES und GRIFFING<sup>12</sup> den Ionisierungsquerschnitt für den Stoß Proton-Wasserstoffatom. Um

die berechneten Werte mit den Meßwerten vergleichen zu können, ist der Ionisierungsquerschnitt umzurechnen auf das Wasserstoffmolekül, welches gleich zwei Atomen gesetzt wird, also den doppelten Querschnitt hat. Außerdem ist die Differenz der Ionisierungspotentiale zwischen Atom und Molekül zu berücksichtigen. Es ergibt sich die punktierte Kurve. Bei niedriger Energie ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten schlecht, was unterhalb von 25 keV nicht überrascht, da für diesen Bereich die Bornsche Näherung keine Gültigkeit mehr besitzt.

b) Fig. 3 vergleicht den gemessenen Ionisierungsquerschnitt des neutralen Wasserstoffatoms mit dem des Protons. Unterhalb von

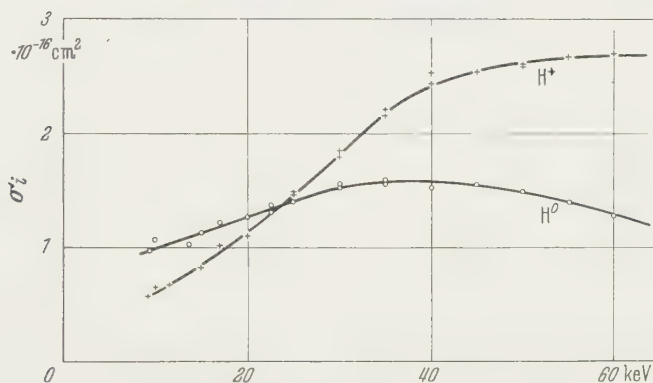


Fig. 3. Ionisierungsquerschnitte des  $\text{H}^+$  und  $\text{H}^0$  in Wasserstoff

22 keV ionisieren die  $\text{H}^0$  stärker als die  $\text{H}^+$ . Bei 10 keV ist ihr Wirkungsquerschnitt fast doppelt so groß. Bei ungefähr 22 keV sind sie gleich und zu höherer Energie hin überwiegt der Ionisierungsquerschnitt des  $\text{H}^+$ . Bei ungefähr 35 keV durchläuft der Ionisierungsquerschnitt des  $\text{H}^0$  ein flaches Maximum und fällt dann langsam ab. Die theoretisch mit Hilfe der Bornschen Näherung berechneten Querschnitte für den Prozeß



stammen ebenfalls von BATES und GRIFFING. Zum Vergleich mit den gemessenen Werten wird das Molekül wieder gleich zwei Atomen gesetzt. Qualitativ stimmt der Verlauf der so erhaltenen Kurve mit der gemessenen überein (Fig. 4). Auch hier liegt das theoretische Maximum bei niedrigerer Energie als das experimentell gefundene. Quantitativ beträgt jedoch die Größe des berechneten Querschnittes bei höherer Geschwindigkeit, wo sich bevorzugt Übereinstimmung zeigen sollte, nur ungefähr die Hälfte des experimentellen Wertes.

Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen der theoretischen und der experimentellen Ionisierungskurve des  $\text{H}^0$  wäre, daß die Berechnungen von BATES und GRIFFING sich auf die Ionisierung aus dem

Grundzustand beschränken und auch voraussetzen, daß das ionisierende Teilchen beim Stoß ungestört im Grundzustand verbleibt, was in vielen Fällen nicht zutreffen wird. Es wurde also nur ein Prozeß von vielen möglichen berechnet, so daß es nicht verwundert, daß der Wert zu niedrig ausfällt.

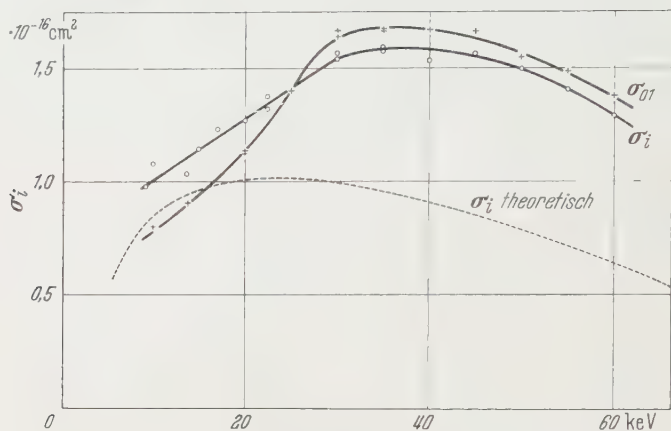


Fig. 4. Ionisierungs- und Umladequerschnitt  $H^0$  in Wasserstoff

c) Die Fig. 4 zeigt die gemessenen Ionisierungs- und Umladequerschnitte für neutrale Wasserstoffatome in Wasserstoff in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{01}$  für den

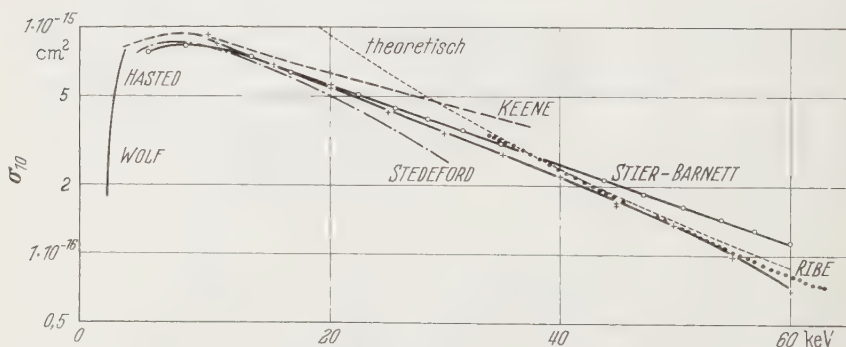


Fig. 5. Umladequerschnitt  $H^+$  in Wasserstoff

Elektronenverlust des  $H^0$  weicht nur geringfügig vom Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_i$  ab. Die Abweichungen liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Doch scheint das Überwiegen des  $\sigma_{01}$  über den Ionisierungsquerschnitt bei höherer Energie reell zu sein. Die Abweichung kann bedingt sein durch die Differenz im Ionisierungspotential zwischen Atom und Molekül. Das der Atome ist kleiner, läßt also einen größeren Querschnitt erwarten.

Weiterhin kann sich bemerkbar machen, daß ein Teil der  $H^0$  von der Umladekammer her in noch angeregtem Zustand in die Meßkammer eintritt und dann leichter das Elektron abstreift. Dieser Einfluß sollte mit zunehmender Geschwindigkeit merklich werden.

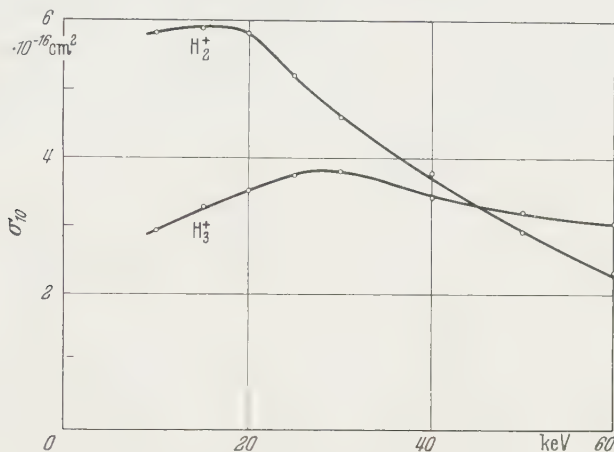


Fig. 6. Umladequerschnitt  $H_2^+$  und  $H_3^+$  in Wasserstoff

d) In Fig. 5 ist der Umladequerschnitt  $\sigma_{10}$  für Protonen in Wasserstoff (Meßpunkte +++) zusammen mit den Ergebnissen anderer

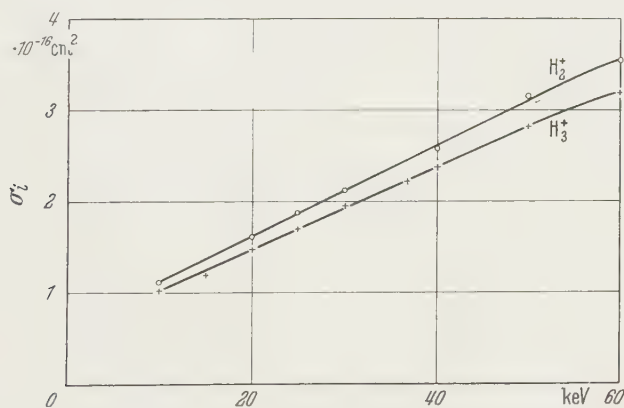


Fig. 7. Ionisierungsquerschnitte des  $H_2^+$  und  $H_3^+$  in Wasserstoff

Autoren aufgetragen. Die von JACKSON und SCHIFF<sup>13</sup> theoretisch mit Hilfe der Bornschen Näherung berechnete Kurve folgt zwischen 25 und 40 keV einigermaßen und nach höherer Energie hin sehr gut den Meßwerten und ermöglicht so eine Abschätzung, bis zu welchem Bereich die Bornsche Näherung Gültigkeit besitzt. Eine ähnliche Beschränkung

auf höhere Energie war schon beim Ionisierungsquerschnitt des Protons festgestellt worden (Fig. 2).

e) Fig. 6 gibt den gemessenen Umladequerschnitt  $\sigma_{10}$  für die Wasserstoffmoleküllionen  $H_2^+$  und  $H_3^+$  in Wasserstoff. Bemerkenswert ist ein Vergleich des maximalen Einfangquerschnittes, der für das  $H^+$  bei ungefähr 9 keV, beim  $H_2^+$  bei 18 keV und beim  $H_3^+$  bei 27 keV liegt. Auf Grund des Massenverhältnisses 1:2:3 entspricht die Lage des Maximums immer der gleichen Geschwindigkeit von  $1,3 \cdot 10^8$  cm/sec. Die Größe des maximalen Umladequerschnittes nimmt in der Reihenfolge  $H^+ - H_2^+ - H_3^+$  von  $9 - 5,9 - 3,8 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> ab.

f) Die gemessenen Ionisierungsquerschnitte des  $H_2^+$  und des  $H_3^+$  in Wasserstoff sind in Fig. 7 dargestellt. Sie unterscheiden sich wenig und sind besonders bei höherer Energie größer als der des Protons.

## 2. Sekundärelektronen-Auslösung durch Wasserstoffatome und Ionen an Kupfer-Beryllium Blech

Außer den Ionisierungs- und Umladequerschnitten in Wasserstoff wurde mit der Apparatur die Anzahl der aus einer Kupfer-Beryllium-

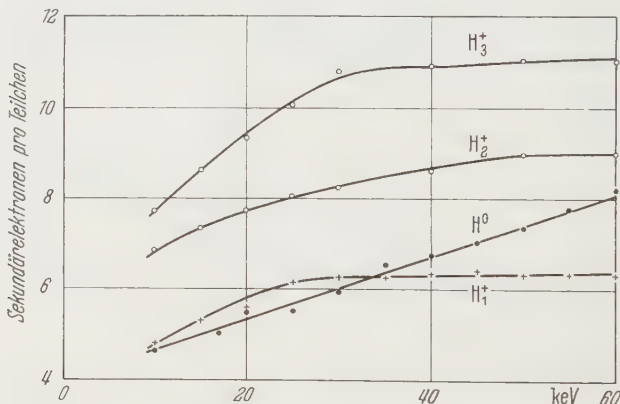


Fig. 8. Sekundärelektronenauslösung an Kupfer-Beryllium. Einfallswinkel 60°

Platte ausgelösten Sekundärelektronen pro einfallendem  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  bei verschiedenen kinetischen Energien gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Fig. 8. Diese Werte gelten für die spezielle durch den Auffänger gegebene Versuchsanordnung bei der der Strahl unter einem Einfallswinkel von 60° auf die Cu-Be-Platte traf. Da in der Meßkammer durch Zufuhr von Wasserstoff ein Druck von  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr bestand, ist anzunehmen, daß dieses Gas auf der Oberfläche adsorbiert war.

Wie die Kurven zeigen, löst das  $H^0$  mit zunehmender Energie mehr Sekundärelektronen aus als das  $H^+$ .

Die Protonenkurve biegt bei ungefähr 25 keV in die Waagerechte ein, die Anzahl der ausgelösten Sekundärelektronen wird unabhängig von der Energiezunahme der eingeschossenen  $H^+$ . Das  $H_2^+$  hat bei 50 keV die gleiche Geschwindigkeit und auch hier zeigt sich das Abbiegen in die Waagerechte, wenn auch nicht so stark ausgeprägt wie bei den  $H^+$ . Dieses gleichartige Verhalten läßt vermuten, daß die Sekundärelektronen nur bis zu einer bestimmten Tiefe aus dem Material entweichen können. Ungeklärt ist der Knick in der Sekundärelektronenkurve der  $H_3^+$  bei 30 keV.

### V. Fehlerabschätzung

Die Lage der Meßpunkte, die sich meist zwanglos zu einem Kurvenzug vereinen lassen, zeigt, daß eine relativ gute Genauigkeit erzielt wurde.

Für einen Meßpunkt wurden 5 bis 10 Messungen gemacht, die sich voneinander um meist weniger als  $\pm 2\%$  unterschieden. Es erwies sich als sehr günstig, daß mit beiden Elektrometern gleichzeitig integrierend gemessen wurde und so Schwankungen der Stromstärke keinen Einfluß hatten. Die Hochspannung wurde mit einem elektrostatischen Instrument mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  gemessen. Die Elektrometer-Empfindlichkeit wurde während der Messungen öfters kontrolliert. Nachjustierungen von mehr als 3 % waren selten. Die Ablesegenauigkeit betrug in den meist benutzten Skalenbereichen  $\pm 1\%$ . Die Kondensatoren, die zur Erweiterung der Meßbereiche der Elektrometer dienten, waren in einer Meßbrücke ausgemessen worden, wobei die Meßfehler weniger als 0,5 % betrugen.

Das Ionisationsmanometer wurde nach einem McLeod-Vakuummeter geeicht mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$ .

Falls in der Meßkammer mehr als 5 % der eingeschossenen Teilchen umluden, wurden die Meßwerte entsprechend korrigiert. Für Protonen war es nur unterhalb von 25 keV notwendig, wo der Umladequerschnitt relativ große Werte annimmt.

Der Gesamtfehler wird bei den Messungen mit den Ionenstrahlen kleiner als  $\pm 10\%$  geschätzt, vermutlich ist er bei den meisten Messungen nicht größer als  $\pm 5\%$ . Im niedrigen Energiebereich, wo die Strahlintensität gering ist, ist ein Fehler von  $\pm 10\%$  möglich.

Bei den Messungen mit dem  $H^0$ -Strahl erhöht sich die Ungenauigkeit durch den Nachweis der neutralen Teilchen. Die Ergebnisse nach beiden Methoden, Umladung in der Folie und Sekundärelektronen-Auslösung, unterscheiden sich um  $\pm 5\%$ , so daß der Gesamtfehler bei den Neutralen im Mittel  $\pm 10\%$  beträgt und bei niedriger Energie bis zu 15 % anwachsen kann.

### Zusammenfassung der Meßergebnisse

1. Der Ionisierungsquerschnitt von Protonen in Wasserstoff nähert sich oberhalb von 60 keV vermutlich einem maximalen Wert.

2. Bei niedriger Energie unterhalb von 22 keV ionisieren die neutralen Wasserstoff-Atome wirksamer als die Protonen.

3. Ein Vergleich der experimentell gemessenen Werte mit den nach der Bornschen Näherung berechneten ergibt: Die gemessenen und theoretisch berechneten Ionisierungsquerschnitte für Protonen in Wasserstoff stimmen erst bei höherer Energie (oberhalb von 50 keV) näherungsweise überein, während beim Umladequerschnitt die theoretischen Werte bereits bei 25 keV durch die experimentell ermittelten gut bestätigt werden. Die gemessenen Ionisierungsquerschnitte neutraler Wasserstoff-Atome erweisen sich als ungefähr doppelt so groß wie die mit der Bornschen Näherung berechneten.

4. Der maximale Wert des Umladequerschnitts wird für Protonen und die Wasserstoff-Molekülonen,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  bei annähernd gleicher Geschwindigkeit erreicht.

5. Die Ionisierungsquerschnitte des  $H_2^+$  und des  $H_3^+$  unterscheiden sich wenig und sind größer als beim Proton.

6. Die Sekundärelektronen-Ausbeute wächst in der Reihenfolge  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ . Die Form der Ausbeutekurven in Abhängigkeit von der Energie läßt vermuten, daß die Sekundärelektronen nur aus einer bestimmten Oberflächenschicht aus dem Material entweichen können.

Meinem verstorbenen Lehrer Herrn Professor Dr. CHR. GERTHSEN, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und ihr stets großes Interesse entgegenbrachte, bin ich zu tiefem Dank verpflichtet.

Herrn Dozent Dr. G. LAUKIEN danke ich herzlich für seine Unterstützung beim Abschluß der Arbeit.

### Berichtigung

Zu GUBERNATOR, K., und A. FLAMMERSFELD: „Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Kupfer, Silber und Gold“, erschienen in Z. Physik, Band 156, S. 179–188 (1959).

Durch einen Übertragungsfehler wurden in den Formeln an einigen Stellen Klammern weggelassen:

Formel (2) auf Seite 186, unter Fig. 5 und in der Zusammenfassung muß richtig lauten:

$$E^- = 14,3 \left( \frac{Z}{A} R \right)^{0,61}. \quad (2)$$

Formel (4) auf Seite 187, unter Fig. 6 und in der Zusammenfassung muß richtig lauten:

$$E^+ = 29,7 \left( \frac{Z}{A} R \right)^{0,60}. \quad (4)$$

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

# Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen

## Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen\*

Von  
KARL-JOSEPH HANSZEN\*\*

Mit 5 Figuren im Text  
(Eingegangen am 18. September 1959)

Auf der Grundlage der Gibbsschen Thermodynamik der Phasengrenzflächen werden Gleichungen für die Schmelzpunktverschiebung kleiner isolierter Kügelchen in Metallaufdampfschichten abgeleitet, die hinab bis zu Teilchenradien von mindestens 100 Å Gültigkeit haben und den Einfluß von Adsorptionsfilmen auf den Teilchenoberflächen mitzuberechnen vermögen. Zur Gewinnung dieser Gleichungen werden Gleichgewichts-, Stabilitäts- und Koexistenzfragen eingehend diskutiert. Das Problem des sog. Oberflächenschmelzens wird angeschnitten. Seine ausführliche Behandlung ist in einer nachfolgenden Veröffentlichung vorgesehen.

### Problemstellung

Es ist bekannt, daß dünne Metallaufdampfschichten beim Tempern im Vakuum in vielen Fällen schon weit unterhalb der Schmelztemperatur aufreißen. Dabei bilden sich auf der Trägerfolie isoliert liegende Teilchen mit nahezu kugelförmig abgerundeten Oberflächen<sup>1</sup>, aber gut ausgebildetem Kristallgitter<sup>2</sup>. Als einfachstes thermodynamisches Modell einer solchen aggregierten Schicht kann man daher, solange man mögliche Einflüsse der Trägerfolie außer Betracht läßt, ein System aus gleich großen, getrennt liegenden Metallkügelchen in einem umgebenden Gasraum ansehen. Die vorliegenden Untersuchungen machen es sich zur Aufgabe, thermodynamische Aussagen über das Schmelzen dieses Modellsystems zu finden, da über diese Frage in der Literatur weitgehende Unsicherheit herrscht. So wurde des öfteren für das genannte System eine Verschiebung der Schmelztemperatur im Sinne der Thomsonschen Gleichung<sup>3</sup>

$$\Delta T_s = - \frac{2\sigma_{\text{fest/flüssig}} M T_s}{L_{\text{fest/flüssig}} \varrho_{\text{fest}} r} \tag{1}$$

( $T_s$  = Schmelzpunkt des kompakten Materials,  $\sigma$  = Grenzflächen-spannung,  $r$  = Teilchenradius,  $\varrho$  = Dichte,  $L/M$  = spezifische Schmelz-

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physi-kalischen Gesellschaft am 17. 4. 1958 in Bad Neuenahr.

\*\* Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

<sup>1</sup> Vgl. z.B. HANSZEN, K.-J.: Z. Physik **150**, 527 (1958), Fig. 3 u. 4.  
<sup>2</sup> Vgl. z.B. HANSZEN, K.-J.: l. c. <sup>1</sup> insbes. S. 532, ferner Phys. Verh. Mosbach

**8**, 193 (1957).  
<sup>3</sup> THOMSON, W.: Phil. Mag. (4) **42**, 448 (1871).

wärme) angenommen<sup>4</sup>. TAKAGI<sup>5</sup> wies aber bereits darauf hin, daß diese Gleichung auf das Zweiphasengleichgewicht: „feste Teilchen in einer ausgedehnten Flüssigkeit“ anzuwenden ist [vgl. Gl. (29c) dieser Arbeit], nicht aber auf *das den Schmelzpunkt des betrachteten Systems kennzeichnende Dreiphasengleichgewicht: feste und flüssige Teilchen in einem gemeinsamen Dampfraum*. Die Verfasserin glaubte allerdings, daß die Thomsonsche Gleichung für den Schmelzpunkt der Kügelchen im Dampfraum Gültigkeit erhält, sobald ein dünner Oberflächenfilm geschmolzen ist und sieht demzufolge in der Anwendung dieser Gleichung auf die Verschiebung der Schmelztemperatur dünner Schichten keine Problematik. Wir können uns jedoch diesen Folgerungen nicht anschließen und halten eine Bearbeitung dieser Fragestellung auf streng thermodynamischer Grundlage für notwendig.

Um bisweilen anzutreffende Irrtümer auszuschließen, sei darauf hingewiesen, daß durch unsere Beschränkung auf die phänomenologische Methode nur die Ermittlung der *thermodynamischen Schmelztemperatur* möglich ist (im vorliegenden Falle also der Temperatur des stabilen Gleichgewichts im System: „feste und flüssige Kügelchen gleicher Masse in einem gemeinsamen Gasraum“), die bei vorgegebener Stoffverteilung eine eindeutige Funktion von Druck und Teilchenmasse ist. Keine Aussagen können dagegen über die Temperaturen gemacht werden, bei denen das Schmelzen und Erstarren in konkreten Fällen wirklich einsetzt, da diese Temperaturen nicht notwendig Gleichgewichtstemperaturen darzustellen brauchen.

Es wird zwar im allgemeinen angenommen, daß das *Schmelzen* der festen Kügelchen praktisch bei der oben definierten Schmelztemperatur einsetzt. Beim *Erstarren* der geschmolzenen Kügelchen können dagegen erhebliche Unterkühlungen auftreten. Diese finden nach den Untersuchungen von TURNBULL<sup>6</sup> und TAKAGI<sup>5</sup> ihre hinreichende Erklärung in dem Umstand, daß in Teilchen genügender Kleinheit keine Fremdkeime mehr vorhanden sind, so daß die Erstarrung der Tröpfchen einzig und allein durch Keime der von der Thomsonschen Gleichung geforderten kritischen Größe aus Schwankungserscheinungen<sup>7</sup> in Gang gesetzt werden muß. — Solche Unterkühlungen sollen in der vorliegenden Arbeit also nicht berechnet werden.

### Gleichgewichtsbetrachtungen

Eine dünne Schicht stellt zusammen mit dem umgebenden Gasraum ein Mehrphasensystem dar. Sie selbst muß in den meisten Fällen

<sup>4</sup> Vgl. z. B. MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Teil II, S. 24 ff. Stuttgart 1955. Nach einer Bemerkung von H. KÖNIG dürften die in der Tabelle 5 dieses Buches angegebenen numerischen Werte um den Faktor des Molekulargewichts zu groß sein.

<sup>5</sup> TAKAGI, M.: J. Phys. Soc. Japan **9**, 361 (1954).

<sup>6</sup> TURNBULL, D.: J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).

<sup>7</sup> VOLMER, M., u. A. WEBER: Z. phys. Chem. **119**, 277 (1926). — BECKER, R., u. W. DÖRING: Ann Phys. (5) **24**, 719 (1935). Neuere zusammenfassende Darstellung der Keimbildungstheorie: HOLLOMON, J. H., u. D. TURNBULL: Progr. Met. Phys. **4**, 333 (1953).

auch als ein Mehrkomponentensystem angesehen werden, da nach den früheren Darlegungen<sup>1</sup> auf den Oberflächen adsorbierte Fremdschichten das physikalische Erscheinungsbild wesentlich mitbestimmen. Da sich insbesondere die vorliegenden Untersuchungen mit Oberflächeneffekten zu beschäftigen haben, ist es also erforderlich, das eingangs gewählte Modell als mehrkomponentiges Mehrphasensystem aufzufassen. Für ein solches System sollen zunächst die Gleichgewichtsbedingungen in allgemeiner Form auf der Grundlage der Gibbsschen Methode angegeben werden. Um die Überlegungen nicht zu sehr zu komplizieren, sei ausgeschlossen, daß sich zwei der stets als kugelförmig angenommenen Phasengrenzflächen direkt berühren.

*Das Phasengleichgewicht unter Berücksichtigung des Einflusses  
der Phasengrenzflächen*

Wir betrachten ein System, in dem  $N$  Komponenten auf  $\psi$  Phasen verteilt sind.  $\psi - 1$  dieser Phasen sollen kugelförmige Gestalt besitzen und in die gemeinsame Außenphase  $\alpha$  eingelagert sein. Es liegen also  $\psi - 1$  gegenseitige Phasengrenzflächen vor.

Nach GIBBS<sup>8</sup> stellen wir uns vor, daß sich die Komponenten bis zu den als geometrische Unstetigkeitsflächen betrachteten Phasengrenzflächen („Teilungsflächen“) homogen ausdehnen und setzen die Energie- und Entropiewerte in beiden Phasen als reine Quantitätsgrößen wie in unendlich ausgedehnten Medien an. Der tatsächliche Zustand unterscheidet sich dadurch von dem gedachten, daß in der Umgebung der Teilungsflächen (positive oder negative) Überschüsse der Energie- und Entropiedichten, und wegen der Adsorptionsfilme auch solche in den Massendichten bestehen. Diese Überschüsse, auf die Flächeneinheit bezogen, seien nach GIBBS als Energie-, Entropie- und Massendichte der Oberflächen definiert.

Die Fundamentalgleichungen für die Phasen unseres Systems lauten dann

$$dE^v = T^v dS^v - p^v dV^v + \sum_{i=1}^N \mu_i^v dm_i^v; \quad (v = \alpha, \beta, \dots, \psi); \quad (2a)$$

und die Fundamentalgleichungen für die Phasengrenzflächen<sup>9</sup>

$$dE^{v/\alpha} = T^{v/\alpha} dS^{v/\alpha} + \sigma^{v/\alpha} dO^{v/\alpha} + \sum_{i=1}^N \mu_i^{v/\alpha} dm_i^{v/\alpha}; \quad (v/\alpha = \beta/\alpha, \gamma/\alpha, \dots, \psi/\alpha); \quad (2b)$$

<sup>8</sup> GIBBS, J. W.: The collected Works, S. 219/221, 365/366. New York 1928.

<sup>9</sup> Das Fehlen von krümmungsabhängigen Gliedern in (2b) setzt eine ganz bestimmte Lage der Teilungsflächen voraus, vgl. J. W. GIBBS l. c. <sup>8</sup>, S. 227. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei ebenen Oberflächen (GIBBS S. 234) ist es also bei gekrümmten Oberflächen selbst im Einkomponentensystem nicht mehr möglich, Massenüberschüsse in der Oberflächenschicht durch geeignete Wahl der Lage der Teilungsfläche zum Verschwinden zu bringen. Über die Anwendung von krümmungsabhängigen Gliedern in der Fundamentalgleichung vgl. BUFF, F. P.: J. Chem. Phys. 19, 1591 (1951).

wo die näher indizierten Größen  $T$ ,  $p$ ,  $V$  und  $m_i$  die Temperaturen, Drucke, Volumina und Massen,  $E$ ,  $S$  und  $\mu_i$  die Energien, Entropien und chemischen Potentiale in den Phasen bzw. den Phasengrenzflächen,  $O$  die Grenzflächen und  $\sigma$  die Grenzflächenspannungen (also  $\sigma dO$  die reversiblen Oberflächenarbeiten) bedeuten.

Betrachtet man dieses System als abgeschlossen, d. h.:

$$\left. \begin{aligned} dE^\alpha + dE^\beta + \dots dE^\psi + dE^{\beta/\alpha} + dE^{\gamma/\alpha} + \dots dE^{\psi/\alpha} &= 0; \\ dm_i^\alpha + dm_i^\beta + \dots dm_i^\psi + dm_i^{\beta/\alpha} + dm_i^{\gamma/\alpha} + \dots dm_i^{\psi/\alpha} &= 0; \\ (i = 1, 2 \dots N); \\ dV^\alpha + dV^\beta + \dots dV^\psi &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und beachtet man ferner den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Volumen der Phasen:

$$O^{v/\alpha} = 4\pi (r^{v/\alpha})^2 = \frac{3V^v}{r^{v/\alpha}}; \quad (4a)$$

$$dO^{v/\alpha} = \frac{2}{r^{v/\alpha}} dV^v; \quad (4b)$$

( $r$  = Radius der Phasengrenzfläche), so gewinnt man aus dem Gleichgewichtskriterium für das Gesamtsystem\*  $(\delta^1 S)_{E, V, m_i} = 0$  nach dem Lagrangeschen Verfahren die Gleichgewichtsbedingungen

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\psi = T^{\beta/\alpha} = T^{\gamma/\alpha} = \dots T^{\psi/\alpha}, \quad (5)$$

$$p^v = p^\alpha + \frac{2\sigma^{v/\alpha}}{r^{v/\alpha}}; \quad (v = \beta, \gamma \dots \psi), \quad (6)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\psi = \mu_i^{\beta/\alpha} = \mu_i^{\gamma/\alpha} = \dots \mu_i^{\psi/\alpha}; \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (7)$$

Liegen die Phasen  $\alpha, \beta \dots \psi$  ineinandergeschachtelt vor, und ist  $\psi$  die innerste,  $\alpha$  die äußerste Phase, so gilt für den Gleichgewichtsdruck der Phase  $\psi$  an Stelle von (6)

$$p^\psi = p^\alpha + 2 \left( \frac{\sigma^{\psi/\alpha}}{r^{\psi/\alpha}} + \frac{\sigma^{\alpha/\psi}}{r^{\alpha/\psi}} + \dots \frac{\sigma^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} \right). \quad (6a)$$

Die chemischen Potentiale der verschiedenen Komponenten in den einzelnen Phasen

$$\left. \begin{aligned} e_i &=_{df} E_i/m_i \\ \mu_i^v &= e_i^v - T s_i^v + p^v v_i^v; \\ s_i &=_{df} S_i/m_i \\ v_i &=_{df} V_i/m_i \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

sind als Funktionen von  $T$ ,  $p^v$  und den  $(N-1)$  Massenbrüchen  $y_i^v$  aufzufassen, so daß gilt

$$d\mu_i^v = -s_i^v dT + v_i^v dp^v + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \mu_i^v}{\partial y_j^v} dy_j^v; \quad (8a)$$

\* Vgl. Gl. (32b).

und die chemischen Potentiale der Komponenten in den Phasengrenzflächen

$$\mu_i^{v/\alpha} = e_i^{v/\alpha} - T s_i^{v/\alpha} - \sigma^{v/\alpha} o_i^{v/\alpha}; \quad o_i =_{df} O_i/m_i \quad (9)$$

als Funktionen von  $T$ ,  $\sigma^{v/\alpha}$  und den  $(N-1)$  Massebrüchen  $y_i^{v/\alpha}$ , so daß gilt

$$d\mu_i^{v/\alpha} = -s_i^{v/\alpha} dT - o_i^{v/\alpha} d\sigma^{v/\alpha} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \mu_i^{v/\alpha}}{\partial y_j^{v/\alpha}} dy_j^{v/\alpha}. \quad (9a)$$

Diese Gleichungen sollen in Folgendem auf einige Spezialfälle angewandt werden.

*Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks und der Gleichgewichtstemperatur vom Teilchenradius im Mehrkomponentensystem*

Zur Beantwortung der gestellten Frage sind an erster Stelle Aussagen über das Druck- und Temperaturgleichgewicht des mehrkomponentigen Zweiphasensystems: kugelförmige Innenphase  $v$  und ausge dehnte Außenphase  $\alpha$  erforderlich. Für den Fall, daß die Außenphase Gasphase ist, lassen sich die Rechnungen bei Anwendbarkeit der idealen Gasgleichung

$$v_i^\alpha p^\alpha = \frac{V_i^\alpha}{m_i^\alpha} p^\alpha = \frac{R T}{M_i} = \frac{V_i^\alpha}{m_i^\alpha} p_i^\alpha; \quad (10)$$

mit

$$p_i^\alpha =_{df} p^\alpha x_i \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^N p_i^\alpha = p^\alpha \quad (11)$$

( $R$  = Gaskonstante,  $M_i$  = Molekulargewicht,  $p_i$  = Partialdruck,  $x_i$  = Molenbruch) auf die in dieser Phase enthaltenen Komponenten weitgehend in geschlossener Form durchführen.

Da bei dem zur Diskussion stehenden heterogenen Gleichgewicht zwar alle Komponenten in der Gasphase, nicht aber in den kondensierten Phasen aufzutreten brauchen, sind in Anlehnung an die tatsächlichen Verhältnisse in dünnen Schichten folgende Vereinfachungen an unserem Modell möglich:

Die Innenphase  $v$  kann als eine einkomponentige Metallphase angesehen werden. Wir setzen das Metall als so edel voraus, daß bei den im Hochvakuum vorliegenden Drucken, denen die Probe beim Tempern ausgesetzt ist, in der weiteren Nachbarschaft des Schmelzpunkts keine chemischen Verbindungen des Metalls, insbesondere keine Oxyde in fester Form mehr existent sind, d.h. daß die zu den betreffenden Temperaturen gehörigen Zersetzungsdrucke unterschritten sind\*. Chemische Verbindungen mit dem Metall können also nur in der Gasphase vorkommen und dort als Partialdrucke eine Rolle spielen oder

\* Zur Orientierung einige Zahlenangaben:  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}_2$  sind im Hochvakuum von  $10^{-5}$  Torr schon bei Zimmertemperatur, die Kupferoxyde<sup>1</sup> oberhalb  $400^\circ\text{C}$  nicht mehr beständig,  $\text{WO}_2$  ist dagegen bei  $1500^\circ\text{C}$  und  $10^{-5}$  Torr Sauerstoffdruck noch beständig.

in Adsorptionsfilmen auf der Metalloberfläche auftreten. Außerdem müssen die im Vakuum noch vorhandenen Restgase im Ansatz für die Gasphase und die Phasengrenzfläche berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung der Schreibweise fassen wir alle Fremdstoffe als eine einzige Komponente mit dem Index 2 zusammen. Die Komponente 1 stelle das Metall selbst dar. Es muß wegen seines endlichen Dampfdruckes auch in der Gasphase, und wegen der nicht verschwindenden Massenüberschüsse in der Grenzfläche<sup>9</sup> auch dort mitgezählt werden.

*Gleichgewichts-Metaldampfdruck  $p_1^\alpha$  in Abhängigkeit vom Phasenradius  $r^{v/\alpha}$  und vom Fremddampfdruck  $p_2^\alpha$  bei konstanter Temperatur.* Durch Variation des Partialdruckes  $p_2^\alpha$  führen wir das angegebene zweikomponentige Zweiphasensystem bei festgehaltener Temperatur aus einem Gleichgewichtszustand in einen neuen. Für die Druckänderung in der Gasphase gilt dann nach (11)

$$dp^\alpha = dp_1^\alpha + dp_2^\alpha; \quad (12)$$

und für die Druckänderung im Kügelchen nach der Gleichgewichtsbedingung (6), wenn der Einfachheit halber die Indizes  $v/\alpha$  bei  $r$  und  $\sigma$  weggelassen werden:

$$dp^v = dp_1^\alpha + dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr + \frac{2}{r} d\sigma. \quad (13)$$

Hiermit lauten die Änderungen der chemischen Potentiale (8a) und (9a) unter Beachtung von (10) und (11)

$$d\mu_1^v = v^v dp^v = v^v \left( dp_1^\alpha + dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr + \frac{2}{r} d\sigma \right); \quad (14a)$$

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1^\alpha &= v_1^\alpha dp^\alpha + \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial y^\alpha} dy^\alpha = \frac{RT}{M_1 p^\alpha} dp^\alpha + \frac{RT}{M_1 x^\alpha} dx^\alpha \\ &= \frac{RT}{M_1 p_1^\alpha} dp_1^\alpha = \frac{v^\alpha}{m_1^\alpha} dp_1^\alpha; \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

$$d\mu_2^\alpha = v_2^\alpha dp^\alpha + \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial (1 - y^\alpha)} d(1 - y^\alpha) = \frac{RT}{M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha. \quad (14c)$$

Aus der Gibbs-Duhemschen Beziehung für die Grenzflächenphasen

$$S^{v/\alpha} dT + O^{v/\alpha} d\sigma^{v/\alpha} + \sum_{i=1}^N m_i^{v/\alpha} d\mu_i^{v/\alpha} = 0; \quad v = \beta, \gamma \dots \psi \quad (15)$$

gewinnt man für das Differential der Grenzflächenspannung

$$d\sigma^{v/\alpha} = - \frac{m_1^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_1^{v/\alpha} - \frac{m_2^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_2^{v/\alpha} =_{df} - \kappa_1 d\mu_1^{v/\alpha} - \kappa_2 d\mu_2^{v/\alpha}. \quad (16)$$

Berücksichtigen wir nun die aus (7) folgenden Gleichgewichtsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1^\alpha &= d\mu_1^v = d\mu_1^{v/\alpha} =_{df} d\mu_1; \\ d\mu_2^v &= d\mu_2^{v/\alpha} =_{df} d\mu_2; \end{aligned} \right\} \quad (17)$$



Gleichgewichtstemperatur  $T$  in Abhängigkeit von Phasenradius  $r^{v/\alpha}$  und vom Fremdgasdruck  $p_2^\alpha$  bei konstantem Metaldampfdruck  $p_1^\alpha$ . In entsprechender Weise können wir das Temperaturgleichgewicht aus den Änderungen der chemischen Potentiale

$$d\mu_1^v = -s_1^v dT + v^v \left( dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r} dr + \frac{2}{r} d\sigma \right); \quad (25a)$$

$$d\mu_1^\alpha = -s_1^\alpha dT; \quad (25b)$$

$$d\mu_2^\alpha = -s_2^\alpha dT + \frac{RT}{M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha \quad (25c)$$

und der Gibbs-Duhemschen Beziehung

$$\left. \begin{aligned} d\sigma^{v/\alpha} &= -\frac{S^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} dT - \frac{m_1^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_1^{v/\alpha} - \frac{m_2^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_2^{v/\alpha} \\ &=_{df} -\zeta dT - \kappa_1 d\mu_1^{v/\alpha} - \kappa_2 d\mu_2^{v/\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

berechnen. Wir erhalten so

$$\left. \begin{aligned} &-Q^v \left[ \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{m_1^{v/\alpha}}{m_1^\alpha} \right) s_1^\alpha - s_1^v \right] dT \\ &= dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr - \frac{2\kappa_2 RT}{r M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha - \frac{2(\zeta - \kappa_2 s_2^\alpha)}{r} dT. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Unter Berücksichtigung von (20) gewinnen wir unter Einführung von

$$s_1^\alpha - s_1^v =_{df} \frac{L_1^{v/\alpha}}{M_1 T} \quad (28)$$

[ $L$  = molare Übergangswärme,  $L/M$  = spezifische Übergangswärme (Schmelz-, Verdampfungswärme usw.)] aus (27), wenn neben den früheren Vernachlässigungen noch  $L$  als unabhängig von  $T$  angesehen wird<sup>11</sup>, die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} &\frac{L_1^{v/\alpha} Q^v}{M_1} \ln \frac{T(r, p_2^\alpha)}{T(\infty, 0)} \\ &= -p_2^\alpha - \frac{2\sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - 2 \int_0^{p_2^\alpha} \int_{T(\infty, 0)}^{T(r, p_2^\alpha)} \frac{RT}{M_2} \kappa_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) + (\zeta - \kappa_2 s_2^\alpha) dT}{r^{v/\alpha}}; \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

<sup>11</sup>  $L(T) = L(T(r))$ ! Die  $r$ -Abhängigkeit von  $L$  ist im allgemeinen sehr klein, vgl. DEFAY, R., u. J. PRIGOGINE, Tension superficielle et adsorption, Lüttich 1951, S. 184 ff. In die obigen Gleichungen können also die makroskopischen Werte für  $L$  eingesetzt werden.

und für kleine Temperaturdifferenzen

$$\left. \begin{aligned} \frac{T(r, p_2^\alpha) - T(\infty, 0)}{T(\infty, 0)} &= df \frac{dT_{v/\alpha}}{T_{v/\alpha}} \\ &= - \frac{M_1}{L_1^{1/\alpha} \varrho^v} \left[ p_2^\alpha + \frac{2 \left( \sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - \frac{RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \kappa_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) \right)}{\gamma^{v/\alpha}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (29a)$$

*Diskussion der Ergebnisse.* Die Endgleichungen (24a) und (29a) sind Anwendungsbeispiele der bekannten Tatsache, daß sich der Gleichgewichtsdampfdruck einer kondensierten Phase unter Pressung erhöht und die Gleichgewichtstemperatur erniedrigt. Im vorliegenden Fall geschieht die Pressung einmal durch den Fremdgasdruck  $p_2^\alpha$ , zum anderen nach (6) durch den Kapillardruck  $2\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}/\gamma^{v/\alpha}$ , der von der durch Adsorptionsfilme modifizierten Grenzflächenspannung<sup>12\*</sup>

$$\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha} = df \sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - \frac{RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \kappa_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) \quad (30)$$

hervorgerufen wird.

Der Kapillardruck ist bei den vom Elektronenmikroskop der Beobachtung erschlossenen Teilchengrößen erheblich: Für ein Silberkügelchen von  $r=100 \text{ \AA}$  ergibt sich bei sauberer Oberfläche mit  $\sigma^{\text{fest/gas}} \approx 1000 \text{ erg/cm}^2$  ein Kapillardruck von  $10^6 \text{ Torr}^{**}$ . Dieser Wert wird nach

\* Auf welchem Wege die Fremdstoffe in das System gelangt sind, ist für die Anwendbarkeit der obigen Gleichungen unerheblich. Von Bedeutung ist nur, daß sie sich im Endeffekt ins Adsorptionsgleichgewicht gesetzt haben. So können (24a) und (29a) auch angewandt werden, wenn die Fremdstoffe bei der Herstellung der Schicht in das Innere der Teilchen eingelagert und erst während des Temperns an die Grenzflächen gedrängt wurden und sich dort mit der Gasphase ins Gleichgewicht gesetzt haben. Keine Aussagen können dagegen aus unseren Gleichungen über Systeme mit Reaktionshemmungen gemacht werden. Solche Zustände können vorliegen, wenn die Fremdschichten fern vom thermodynamischen Gleichgewicht (z. B. durch Einwirkung des Elektronenstrahls auf die Fremdphase) auf den Phasengrenzflächen abgeschieden wurden. Wenn diese Schichten außerdem Dicken erreicht haben, die die Stärke der spontanen Adsorptionsschichten wesentlich überschreiten und die Oberflächen der Teilchen nur teilweise bedecken, so daß mehrere Phasengrenzflächen aneinanderstoßen, so liegen Verhältnisse vor, denen die Voraussetzungen dieser Rechnungen keinesfalls mehr entsprechen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß beim Vorhandensein solcher Bedeckungen neuartige Erscheinungen beobachtet wurden<sup>1</sup>.

\*\* Die Kenntnis des enorm hohen Druckes  $p^v = p^\alpha + 2\sigma/\gamma$  in den kleinen festen Teilchen hat STRANSKI<sup>13</sup> im Gegensatz zu der allgemein vertretenen Auffassung<sup>4,5</sup> zu der Feststellung geführt, daß kleine Kriställchen bei *höherer* Temperatur als eine große Kristallmasse schmelzen müßten, da der Schmelzpunkt mit steigendem Druck im allgemeinen ebenfalls ansteigt. Daß ein solcher Einfluß an der Schmelzpunktverschiebung tatsächlich beteiligt ist, werden die späteren Untersuchungen zeigen.

<sup>12</sup> GIBBS, J. W.: I. c. <sup>8</sup>, S. 235 ff.

<sup>13</sup> STRANSKI, I. N.: Z. Physik **119**, 22 (1942); vgl. insbes. S. 32.

(30) durch die in allen praktisch vorkommenden Fällen anzutreffende *positive* Adsorption des Fremdgases\* (also  $\kappa_2^{v/\alpha} > 0$ ) erniedrigt. Genaue Werte für die adsorptionsbedingte Grenzflächenspannungserniedrigung sind nicht bekannt. Nach KNACKE und STRANSKI<sup>14</sup> ist je nach Bed coverungsgrad und Temperatur eine Erniedrigung von einigen bis einigen hundert erg/cm<sup>2</sup> anzusetzen. Dieser Effekt fällt also ins Gewicht, wenn der Schmelzpunkt im Temperaturbereich merklicher Belegungsdichte liegt. In jedem Fall gilt aber

$$2\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}/r^{v/\alpha} \gg p_2^\alpha, \quad (31)$$

da der rechts in der Ungleichung aufgeführte Partialdruck allenfalls im Bereich einiger  $10^{-4}$  Torr liegt. Mit (30) und (31) können wir den Bedingungen für das Druck- und Temperaturgleichgewicht (24a) und (29a) unter Berücksichtigung von (10) und (22) folgende einfache Gestalt geben

$$\frac{\Delta p_{v/\alpha}}{p_{v/\alpha}} = \frac{2M_1\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{RT\varrho^v r^{v/\alpha}}; \quad \Delta p_{v/\alpha} = \frac{2\varrho_1^\alpha \sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{\varrho^v r^{v/\alpha}}; \quad (24b)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = - \frac{2M_1\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{L^{v/\alpha}\varrho^v r^{v/\alpha}}. \quad (29b)$$

Diese Gleichungen sind, abgesehen von dem adsorptionsabhängigen Zusatzglied<sup>15</sup> in  $\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}$ , mit den entsprechenden Gleichungen für das Einkomponentensystem identisch.

Die Dampfdruckerhöhung ist nach (24b) um den Faktor  $\varrho_1^\alpha/\varrho^v$  kleiner als der Kapillardruck. Dieses Verhältnis der Dichten liegt z.B. für Silber bei 700 °C in der Größenordnung von  $10^{-13}$ . Für ein Kügelchen von  $r \approx 100$  Å z.B. ergibt sich damit bei dieser Temperatur eine relative Dampfdruckerhöhung von 30%.

\* Im Experiment handelt es sich in den meisten Fällen um die Adsorption von Kohlenwasserstoffen, aus denen sich das Restgas einer Hochvakuumapparatur hauptsächlich zusammensetzt.

<sup>14</sup> KNACKE, O., u. I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem. **60**, 816 (1956). Nach der Feststellung dieser Autoren kann die Herabsetzung der Oberflächenenergie einzelner Kristallflächen so weit gehen, daß eine neue Gleichgewichtsform, also eine neue Tracht entsteht. Auch die eingangs der vorliegenden Arbeit erwähnte Ab rundung der Kristalle zu kugelförmigen Gebilden ist im wesentlichen auf diesen Einfluß zurückzuführen.

<sup>15</sup> Die Fremdstoffe wirken auf die *Gleichgewichtsverschiebungen* also nur durch ihren Einfluß auf den Innendruck der Teilchen, den sie über  $p_2^\alpha$  oder  $\sigma$  ausüben. Anders ist es mit dem Einfluß von geringsten Fremdstoffen auf die Aufhebung einer *Unterkühlung*, also auf einen irreversiblen Vorgang. Hierbei können sie als Kondensationskeime wirken und das Umschlagen in den stabilen Gleichgewichtszustand bei höheren Temperaturen als die statistischen Schwankungen einleiten, vgl. TURNBULL, D., u. R. E. CECHE: J. Appl. Phys. **21**, 804 (1950) insbes. S. 809.

Die wesentliche Begrenzung des Anwendungsbereiches der Gl. (24b) und (29b) ist durch die Vereinfachung festgelegt, daß  $\sigma$  als unabhängig vom Teilchenradius angesehen werden soll. Diese Annahme gilt nur, solange das Teilchen groß gegenüber der Wirkungssphäre der molekularen Kräfte in der Grenzschicht ist, also hinab bis zu Teilchenradien von mindestens 100 Å. Da bis zu diesem Wert auch (20) als erfüllt angesehen werden darf<sup>16</sup>, steht also der Anwendung der Endgleichungen auf alle Teilchen über 100 Å Radius unter Einsetzung der für ausgedehnte Materialien bekannten  $\sigma$ -Werte nichts im Wege.

*Gleichgewichtsdruck und Gleichgewichtstemperatur zwischen zwei kondensierten Phasen in Abhängigkeit vom Radius der Innenphase*

Zum Schluß sollen noch einige Aussagen über das Gleichgewicht in kondensierten Phasen gemacht werden. Da diese nach unserer Voraussetzung als einkomponentig angesehen werden sollen, können wir die Ergebnisse sofort aus (19) und (27) durch entsprechende Spezialisierung gewinnen. Betrachten wir sowohl die Innenphase  $\mu$  wie auch die Außenphase  $\nu$  als inkompressibel, so erhalten wir die Gleichungen

$$\Delta p_{\mu/\nu} = \frac{2\sigma^{\nu} \sigma^{\mu/\nu}}{(\rho^{\mu} - \rho^{\nu}) r_{\mu/\nu}}; \quad (24c)$$

$$\Delta T_{\mu/\nu} = - \frac{2 \sigma^{\mu/\nu} M_1 T_{\mu/\nu}}{L_{\mu/\nu} \rho^{\mu} r_{\mu/\nu}}; \quad (29c)$$

von denen die letzte mit der zur Diskussion gestellten Gl. (1) der Form nach übereinstimmt. Diese Gleichungen gelten auch dann, wenn die Phase  $\nu$  als kugelförmige Phase in den Außenraum  $\alpha$  eingelagert ist, solange die Grenzfläche  $\mu/\nu$  mehr als molekularen Abstand von der Grenzfläche  $\nu/\alpha$  hat, wenn also das feste Kügelchen  $\mu$  in ein druckhomogenes Gebiet des Flüssigkeitströpfchens  $\nu$  eingelagert ist.

### Stabilitätsfragen

Für die weitere Anwendung der gewonnenen Gleichungen ist entscheidend, ob sie sich auf *stabile* Gleichgewichtszustände beziehen lassen. Dieser Punkt muß jetzt näher untersucht werden.

Ein stabiler Gleichgewichtszustand eines durch  $E, V, m_i = \text{const}$  abgeschlossenen Systems ist durch ein Maximum der Entropie  $S_{E, V, m_i}$

<sup>16</sup> Vgl. GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 232 in Verbindung mit S. 227. Zur Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Krümmungsradius vgl. ferner TOLMAN, R. C.: J. Chem. Phys. **17**, 333 (1949), wo allerdings im Gegensatz zu den Feststellungen von GIBBS  $\kappa_1 = 0$  gesetzt wird; u. KIRKWOOD, J. G., u. F. P. BUFF: J. Chem. Phys. **17**, 338 (1949).

ausgezeichnet. Für eine virtuelle Verrückung aus dem stabilen Gleichgewichtszustand ist also zu fordern<sup>17</sup>

$$\delta S = \sum_{k=1}^w \frac{\partial S}{\partial z_k} \delta z_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^w \frac{\partial^2 S}{\partial z_k \partial z_l} \delta z_k \delta z_l =_{df} \delta^1 S + \delta^2 S < 0; \quad (32a)$$

mit

$$\delta^1 S = 0 \quad (32b)$$

und

$$\delta^2 S < 0, \quad (32c)$$

wenn  $z_k, z_l$  die unabhängigen Variablen darstellen. Bei anderer Abgrenzung des Systems sind entsprechende Forderungen an die anderen thermodynamischen Potentiale zu stellen: Für ein System unter den Bedingungen  $T, V, m_i = \text{const}$  muß z.B. für die freie Energie  $F$  gefordert werden:

$$\delta F = \sum_{m=1}^w \frac{\partial F}{\partial z_m} \delta z_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^w \frac{\partial^2 F}{\partial z_m \partial z_n} \delta z_m \delta z_n =_{df} \delta^1 F + \delta^2 F > 0; \quad (33a)$$

mit

$$\delta^1 F = 0 \quad (33b)$$

und

$$\delta^2 F > 0. \quad (33c)$$

Unseren früheren Untersuchungen war lediglich die *Gleichgewichtsbedingung* (32b), die ein Extremum der Entropie gewährleistet, zugrunde gelegt worden. Es muß also noch festgestellt werden, unter welchen Umständen dieses Extremum im Sinne der *Stabilitätsbedingung* (32c) ein Maximum oder ein anderer stationärer Wert ist und damit einen stabilen oder instabilen Gleichgewichtszustand beschreibt. Daß sich die Gleichungen für die Radiusabhängigkeit des Druck- und Temperaturgleichgewichts nicht notwendig auf stabile Zustände zu beziehen brauchen, zeigt ihre erfolgreiche Anwendung in der Keimbildungstheorie<sup>7</sup> auf wachstumsfähige Keime, also auf instabile Teilchen. Um den Anschluß an diese Untersuchungen zu gewinnen, sollen die folgenden Betrachtungen unter Anwendung kinetischer Überlegungen durchgeführt werden.

#### *Klassifizierung der Gleichgewichte im Zweiphasensystem*

Wir betrachten das bereits behandelte zweikomponentige Zweiphasensystem unter den Nebenbedingungen konstanten Gesamtvolumens  $V$  und konstanter Temperatur  $T$ . Es unterliegt hiermit der Stabilitätsforderung (33c). Im Gasraum sei ein beliebiger Druck  $p^\alpha =$

<sup>17</sup> GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 56f.

$p_1^\alpha + p_2^\alpha$ , vorgegeben, wobei der Partialdruck  $p_1^\alpha$  der nicht dem Gleichgewichtsdruck (24b) entspricht. Durch Verdampfung des Kügelchens oder Kondensation am Kügelchen kann sich  $p_1^\alpha$  so lange ändern, bis der zu der vorliegenden Teilchengröße gehörige Gleichgewichtsdruck erreicht ist.

Es soll jetzt berechnet werden, bei welchen Teilchenradien Gleichgewicht herrscht. Unter Anwendung des idealen Gasgesetzes (10) ergibt sich für das Differential  $d p_1^\alpha$  des Drucks im Dampfraum in Abhängigkeit von der durch die Kondensation oder die Verdampfung bedingte Volumenänderung  $dV^\alpha$  und Masseänderung  $d m_1^\alpha$

$$d p_1^\alpha = - \frac{m_1^\alpha R T}{M_1 (V^\alpha)^2} dV^\alpha + \frac{R T}{M V^\alpha} d m_1^\alpha. \quad (34)$$

Unter Beachtung der im betrachteten System geltenden Nebenbedingungen

$$\left. \begin{aligned} d m_1^\alpha &= - (d m_1^v + d m_1^{v/\alpha}) = - (\varrho_1^v 4\pi r^2 + \kappa_1^{v/\alpha} 8\pi r) dr \\ dV^\alpha &= - dV^v = - 4\pi r^2 dr \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

wird hieraus mit (21) und (22)

$$d p_1^\alpha = - \frac{R T}{M_1 V^\alpha} (\varrho^v 4\pi r^2 + \kappa_1^{v/\alpha} 8\pi r) dr. \quad (36)$$

Durch Integration über  $r|_{r_a}^{r_b}$  gewinnen wir, sofern die Vernachlässigung (20) sowohl für  $r_a$  wie für  $r_b$  statthaft ist, das Kügelchen als inkompressibel angesehen und die sehr geringe  $r$ -Abhängigkeit von  $V^\alpha$  vernachlässigt werden kann,

$$p_{1(r_b)}^\alpha = p_{1(r_a)}^\alpha - \frac{R T \varrho^v}{M V^\alpha} \frac{4\pi}{3} (r_b^3 - r_a^3). \quad (37)$$

Gleichgewicht besteht an jenen Punkten des  $p-r$ -Diagramms, an denen die Kurve (37) die Sättigungsdruckkurve (24b) schneidet. Nach Fig. 1 werden bei Übersättigung stets zwei Schnittpunkte auftreten: die Gleichgewichtsbedingung ist also bei *zwei* verschiedenen Teilchenradien  $r_l$  und  $r_{st}$  erfüllt\*. Daß diese beiden Gleichgewichtszustände physikalisch nicht äquivalent sind, geht aus folgenden Überlegungen hervor:

Gaskinetisch ist der Gleichgewichtszustand dadurch gekennzeichnet, daß in der Zeiteinheit ebenso viele aus dem Dampfraum auf die Teilchenoberfläche auffallende Molekeln kondensieren wie von dort abdampfen.

\* Einige numerische Angaben mögen die Sachlage veranschaulichen: Betrachtet man ein Gefäß von 1 Liter Voluminhalt, das bei Raumtemperatur mit einem 10% übersättigten Wasserdampf gefüllt ist, und läßt die Kondensation nur an einem einzigen Tröpfchen zu, dann liegen  $r_l$  und  $r_{st}$  etwa bei 80 Å und 1 mm. Ist das gleiche Gefäß bei 700 °C mit 10% übersättigtem Silberdampf gefüllt, so würde sich  $r_l$  etwa bei 300 Å,  $r_{st}$  bei  $2 \cdot 10^{-3}$  mm befinden.

Liegt der Dampfdruck in der Gasphase zu hoch, so findet eine resultierende Kondensation statt, wobei der Druck in der Gasphase abnimmt. Liegt er zu tief, so resultiert eine Verdampfung des Teilchens unter Erhöhung des Dampfdrucks in der Gasphase. Einen Gleich-

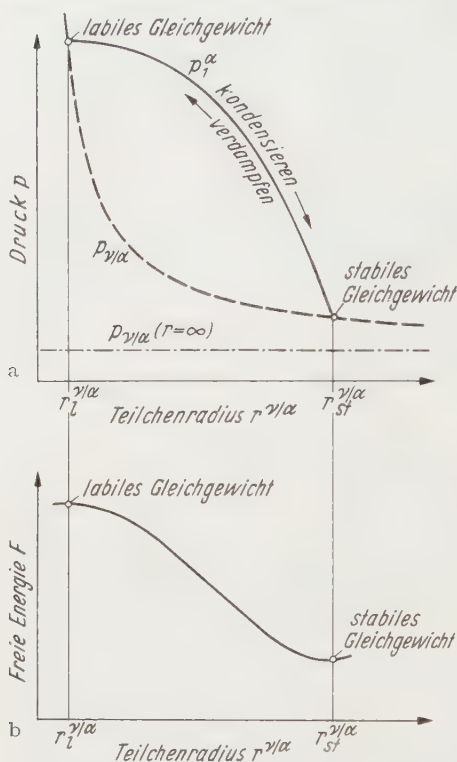


Fig. 1a u. b. Gleichgewichte bei der Kondensation eines Dampfes in der Gasphase  $\alpha$  an einem kleinen festen oder flüssigen Teilchen  $\gamma$  unter der Bedingung  $V = \text{const.}$  a Abhängigkeit des tatsächlichen Dampfdruckes  $p_{\gamma}^{\alpha}$  (ausgezogene Kurve) und des Gleichgewichtsdampfdruckes  $p_{\gamma/\alpha}$  (gestrichelte Kurve) vom Teilchenradius  $r^{\gamma/\alpha}$ , b Abhängigkeit der Freien Energie  $F$  des Systems vom Teilchenradius  $r^{\gamma/\alpha}$  beim Wachsen des Teilchens

gewichtszustand wird man dann als *stabil* ansehen, wenn das System nach einer kleinen Verrückung aus dem Gleichgewicht wieder freiwillig in dieses zurückkehrt. Insbesondere liegt im betrachteten System ein *stabiler* Gleichgewichtszustand vor, wenn beim Anwachsen eines Gleichgewichtsteilchens durch Kondensation von Molekeln aus dem Dampfraum der dort herrschende Druck unter den Gleichgewichtsdruck absinkt, bei der Aufzehrung eines Gleichgewichtsteilchens durch Abgabe von Molekeln an den Dampfraum aber über den Gleichgewichtsdruck ansteigt. Ein solcher Zustand ist offenbar der rechte Gleichgewichtszustand im Diagramm nach Fig. 1. Die freie Energie hat hier in Abhängigkeit vom Teilchenradius ein Minimum.

Im linken Gleichgewichtspunkt liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: eine geringe Verschiebung aus dem Gleichgewicht, die durch statistische Schwankungen immer eintreten kann, führt nach links zu einer vollständigen Verdampfung, nach rechts zu einer stetig zunehmenden Kondensation, bis der im Bild rechts dargestellte stabile Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der zum linken Gleichgewichtszustand gehörige Teilchenradius  $r_l$  gibt somit den kleinsten Keimradius an, der bei vorgegebener Übersättigung wachstumsfähig ist. Die Tatsache, daß sich das linke Gleichgewicht auf einen spontan wachstumsfähigen, d.h. *labilen* Zustand des Systems bezieht, in dem also in Abhängigkeit von  $r$

statistische Schwankungen immer eintreten kann, führt nach links zu einer vollständigen Verdampfung, nach rechts zu einer stetig zunehmenden Kondensation, bis der im Bild rechts dargestellte stabile Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der zum linken Gleichgewichtszustand gehörige Teilchenradius  $r_l$  gibt somit den kleinsten Keimradius an, der bei vorgegebener Übersättigung wachstumsfähig ist. Die Tatsache, daß sich das linke Gleichgewicht auf einen spontan wachstumsfähigen, d.h. *labilen* Zustand des Systems bezieht, in dem also in Abhängigkeit von  $r$

ein Maximum der freien Energie vorliegen muß<sup>18</sup>, verleiht ihm die bereits erwähnte Rolle in der Keimbildungstheorie.

Die Tatsache, daß die Gln. (24a—c) und (29a—c) außer dem labilen Gleichgewichtszustand einen weiteren stabilen zu beschreiben vermögen, ist weitgehend eine Folge unserer Verfügung über die willkürlichen Zustandsvariablen, insbesondere eine Folge der geforderten Konstanz des Gesamtvolumens. Hierdurch fällt die tatsächliche Druckkurve im Dampfraum mit wachsendem Teilchenradius so stark ab, daß sie die Kurve für den Gleichgewichtsdruck bei höheren  $r$ -Werten im Sinne des stabilen Gleichgewichts wieder schneidet.

Betrachtet man dagegen z. B. in einem Einkomponentensystem den Druck in der Außenphase als willkürliche Variable und hält ihn, wie in Fig. 2 dargestellt, konstant (unter dieser Annahme betrachtet man gewöhnlich das System: kristallines Teilchen in einer Schmelze), dann tritt nur ein einziger Schnittpunkt der beiden Kurven auf, und zwar jener, der das instabile Gleichgewicht bezeichnet<sup>19</sup>. Das stabile Gleichgewicht ist in diesem Falle erst dann erreicht, wenn die äußere Phase vollständig aufgezehrt ist. Es wird durch den nicht auf der Gleichgewichtskurve liegenden Punkt ( $r_{st}$ ;  $p^\alpha$ ) beschrieben. Die auf ein festes Teilchen in einer Schmelze anzuwendenden Gln. (24c) und (29c) = (1) vermögen also bei konstant gehaltenem Außendruck nur eine Aussage darüber zu machen, wie klein das Teilchen bei einem bestimmten Druck, der größer ist als der zur eingestellten Temperatur gehörige Schmelzdruck des ausgedehnten Materials, (bzw. bei einer bestimmten Temperatur, die kleiner ist als die zum eingestellten Druck gehörige Schmelztemperatur des ausgedehnten Materials) sein darf, um bis zur völligen Aufzehrung der Schmelze weiter wachsen zu können. Wir gelangen somit zu dem Ergebnis, daß sich (29c) keinesfalls in der Indizierung (1) auf ein kondensiertes Teilchen

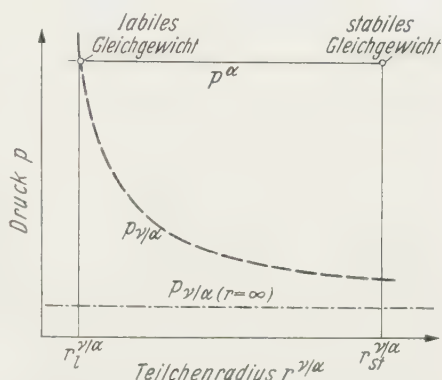


Fig. 2. Gleichgewicht bei der Kondensation eines Dampfes im Gasraum  $\alpha$  an einem kleinen festen oder flüssigen Teilchen  $r$  unter der Bedingung  $p^\alpha = \text{const.}$  (Einkomponentensystem)

<sup>18</sup> HOLLOMON, J. H., u. D. TURNBULL sowie BECKER, R., u. W. DÖRING: l. c. <sup>7</sup>; ferner TURNBULL, D., u. J. C. FISHER: J. Chem. Phys. **17**, 71 (1949); eine rein thermodynamische Ableitung folgt aus DEFAY, R., u. J. PRIGOGINE: l. c. <sup>11</sup>, S. 245 ff.

<sup>19</sup> Vgl. auch DEFAY, R., u. I. PRIGOGINE: l. c. <sup>11</sup>, S. 176 f.

in einer Gasphase anwenden läßt und demzufolge auch keine Aussagen über die Schmelztemperatur eines solchen Teilchens zuläßt.

Abschließend sei erwähnt, daß die Verhältnisse von Fig. 2 auch für einen festen Keim  $v$  gelten, der sich im druckhomogenen Gebiet eines unterkühlten Tröpfchens  $\beta$  befindet, das selbst wiederum in eine Gasphase  $\alpha$  mit dem Druck  $p^\alpha$  eingelagert ist [ineinandergeschachtelte Phasen, vgl. (6a)], sofern in der Figur  $p^\alpha$  durch  $p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}}$  ersetzt wird. Erst am Außenrand des Tröpfchens, wo der tatsächliche Druck steil von  $p^\beta$  auf  $p^\alpha$  abfällt, treten neue Verhältnisse auf. Die Frage, ob an dieser Stelle ein weiterer, stabiler Gleichgewichtszustand erwartet werden darf, wird am Schluß dieser Arbeit zur Diskussion gestellt und in einer nachfolgenden Arbeit eingehend untersucht.

### *Allgemeine Klassifizierung der Gleichgewichte*

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß die Entropie bzw. die freie Energie in komplizierteren Systemen nicht wie in Fig. 1 als Kurve über einer einzigen Variablen dargestellt werden kann. In einem System aus  $\psi$  Phasen und  $N$  Komponenten ist sie vielmehr eine Fläche über  $N(\psi - 1)$  Variablen:

Nach (2) ist die Entropie eine Funktion der  $\psi$  Phasenenergien  $E^v$  und der  $\psi$  Phasenvolumina  $V^v$ , der  $(\psi - 1)$  Oberflächenenergien  $E^{v/\alpha}$  und der  $(\psi - 1)$  Oberflächen  $O^{v/\alpha}$ , der  $N \cdot \psi$  Massen  $m_i^v$  in den Phasen und der  $N(\psi - 1)$  Massen  $m_i^{v/\alpha}$  in den Grenzflächen, insgesamt also von  $(N + 2)(2\psi + 1)$  Variablen. Da im Gleichgewicht die gleiche Anzahl von Bedingungsgleichungen (3) bis (7) bestehen, ist das System in diesem Zustand eindeutig festgelegt. In den von uns betrachteten Nichtgleichgewichten sollen zwar die Bedingungen (3) bis (6), nicht mehr jedoch die  $2N(\psi - 1)$  Bedingungen (7) erhalten bleiben. Wir setzen aber voraus, daß auch im Nichtgleichgewicht die Qualität der Phasengrenzflächen eindeutig durch die Qualität der angrenzenden Phasen bestimmt ist, daß also zusätzlich  $N(\psi - 1)$  Bedingungen der Form

$$\mu_i^{v/\alpha} = f(\mu_i^v; \mu_i^\alpha); \quad (i = 1, 2 \dots N; \quad v = \beta, \gamma \dots \psi) \quad (7a)$$

erfüllt sind. Den  $(N + 2)(2\psi + 1)$  Variablen stehen daher in den betrachteten Nichtgleichgewichten nur  $(N + 2)(2\psi + 1) - 2N(\psi - 1)$  Bedingungsgleichungen gegenüber. Es bestehen also, wie zu zeigen war, für die Entropie  $N(\psi - 1)$  Variationsmöglichkeiten.

Für die freie Energie gewinnt man aus den zugehörigen Nebenbedingungen die gleiche Zahl. Will man also bei vorgegebenem  $T$  und  $V$  eine vollständige Auskunft über die Gleichgewichte gewinnen, so muß

man die stationären Punkte der  $F$ -Fläche über den  $N(\psi_{\max} - 1)$  Variablen ermitteln ( $\psi_{\max}$  = Maximalzahl der möglichen Phasen im betrachteten System). An Hand der verschiedenen stationären Punkte kann dann, wie in folgender Aufstellung für zwei Variable gezeigt wird, eine Klassifizierung der Gleichgewichte<sup>20</sup> durchgeführt werden:

- |   |   |
|---|---|
| 1. Absolutes Minimum der Freien Energie | $\leftrightarrow$ absolut stabiles Gleichgewicht.   |
| 2. Relatives Minimum der Freien Energie | $\leftrightarrow$ metastabiles Gleichgewicht.       |
| 3. Horizontaler Graben                  | $\leftrightarrow$ neutrales Gleichgewicht.          |
| 4. Horizontaler Grat                    | } $\leftrightarrow$ labile Gleichgewichte.          |
| 5. Sattel                               |   |
| 6. Relatives Maximum                    |   |
| 7. Absolutes Maximum                    | $\leftrightarrow$ absolut instabiles Gleichgewicht. |

Für mehr als zwei Variable muß diese Einteilung sinngemäß erweitert werden.

Insbesondere sind die Gleichgewichte 1. und 2. stets durch einen Grat oder einen Sattel voneinander getrennt. Dieser muß beim Übergang vom metastabilen in den absolut stabilen Zustand durch Keimbildung überschritten werden\*. Längs des hierbei verfolgten Weges wird also ein Maximum der Freien Energie durchlaufen, das allerdings auf der  $F$ -Fläche als Ganzes gesehen nur ein stationärer Punkt nach 4. oder 5. zu sein braucht. An diesem Punkt herrscht *Gleichgewicht*, weil  $\delta^1 F = 0$  und *Labilität*, weil in der Fortschrittrichtung  $\delta^2 F > 0$  ist. Aus dieser Tatsache leitet sich die Berechtigung der Bezeichnung „labiles Gleichgewicht“ her.

Forderungen der Form  $\psi = \text{const} < \psi_{\max}$  schränken die Bewegungsfreiheit auf der  $F$ -Fläche ein. Im besprochenen System z.B. führte uns die Forderung  $\psi = 2$  zu der Bewegung längs einer Linie auf der  $F$ -Fläche. Die dabei in Fig. 1 beobachteten Maxima und Minima brauchen daher auf der Gesamtfläche keinesfalls absolute Maxima oder Minima zu sein\*\*.

\* Es ist auch der Fall denkbar, daß die Keimbildung zwischen zwei Minima gleicher Tiefe vermittelt. Wir wollen die Vereinbarung treffen, in solchen Fällen beide Minima als stabile Gleichgewichte zu bezeichnen.

\*\* Bei willkürlichen Schnitten durch die  $F$ -Fläche brauchen die längs des Schnittes entstehenden Extrema noch nicht einmal notwendig Gleichgewichtszustände zu sein, da ein nicht in der Schnittrichtung liegendes  $\partial F / \partial z_h \neq 0$  sein kann.

<sup>20</sup> Diese Klassifizierung deckt sich im wesentlichen mit der von R. HAASE in: Thermodynamik der Mischphasen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, § 37 ff., S. 135 ff. — allerdings ohne Berücksichtigung der Grenzflächen — gegebenen Klassifizierung.

### Koexistenzfragen

Zur Berechnung des Schmelzpunktes kleiner Teilchen sind einige Kenntnisse über den Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Koexistenzbedingungen mehrerer Phasen erforderlich. Ihnen widmet sich der folgende Abschnitt.

#### *Der Phasenbegriff*

Zunächst ist eine nähere Festlegung des Begriffes Phase notwendig. Als Phase bezeichnet man homogene Teilgebiete gleicher physikalischer Eigenschaften und gleicher chemischer Zusammensetzung; das auch dann, wenn sie in räumlich getrennte Gebiete zerfallen. Nun bewirkt aber der Kapillardruck nach (6), daß in solchen Teilgebieten mit sonst gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bei ungleichem  $r$  und  $\sigma$  nicht der gleiche Druck herrscht. Sie können somit bei strenger Behandlung nur dann zur gleichen Phase gerechnet werden, wenn sie gleichen Radius besitzen oder an die gleichen Nachbarphasen grenzen. Zwei Metalltröpfchen im Gasraum stellen in diesem Sinne also schon dann zwei verschiedene Phasen dar, wenn sie ungleiche Größe besitzen; oder zwei feste Metallkügelchen gleicher Größe stellen schon dann zwei verschiedene Phasen dar, wenn das eine in eine Flüssigkeit, das andere in einen Gasraum eingebettet ist. In einem Einkomponentensystem sind somit nicht maximal drei verschiedene Phasen, sondern eine mehrfach unendliche Mannigfaltigkeit von Phasen denkbar. Ein Teilchen durchläuft beim bloßen Wachsen im obigen Sinne schon eine kontinuierliche Folge verschiedener Phasen<sup>21</sup>.

#### *Das Phasengesetz*

Man gewinnt eine Aussage über die Zahl der Freiheitsgrade von Systemen im Gleichgewicht — ob letzteres stabil oder labil usw. ist, wird von diesen Betrachtungen nicht berührt — durch Abzählung der inneren Variablen<sup>22</sup> und der Bedingungsgleichungen, in denen nur innere Variable vorkommen. Nach den Angaben von (8a) und (9a) ist die Qualität unseres Systems durch eine Temperatur,  $\psi$  Drucke\*,

\* Man kann nach (6) die  $\psi$  Drucke auch durch einen Druck und  $(\psi - 1)$  Grenzflächenradien ausdrücken. Man ersetzt durch diese Manipulation  $(\psi - 1)$  innere Variable durch gleich viele andere, übt dadurch aber keinen Einfluß auf die Varianz des Systems aus.

<sup>21</sup> Diese Folgerung steht in engem Zusammenhang mit der bereits von BECKER, Theorie und Wärme, Berlin 1955, S. 53 und 58 festgestellten Tatsache, daß durch Einführung der Phasengrenzflächen als unabhängige Variable das übliche System der Qualitäts- und Quantitätsgrößen gestört wird.

<sup>22</sup> Der Begriff „Innere Variable“ wird im Sinne von M. PLANCK, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 5, Leipzig, 2. Aufl. 1932, S. 89f. bzw. Vorlesungen über Thermodynamik, 10. Aufl., Berlin 1954, S. 179f. verwendet, ebenso der Begriff „Komponente“.

$(\psi - 1)$  Grenzflächenspannungen und  $\psi(N - 1) + (\psi - 1)(N - 1)$  Massenbrüche, insgesamt also durch  $N(2\psi - 1) + 1$  innere Variable festgelegt. Die Zahl der inneren Bedingungsgleichungen (7) ist aber  $2N(\psi - 1)$ . Man erhält aus diesen Angaben für die Zahl der Freiheitsgrade<sup>23</sup>  $\varphi$

$$\left. \begin{aligned} \varphi + 2N(\psi - 1) &= N(2\psi - 1) + 1; \\ \varphi &= N + 1. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

An dieser Gleichung ist bemerkenswert, daß die Zahl der Freiheitsgrade bei Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen nicht mehr durch die Zahl der Phasen, sondern allein durch die Zahl der Komponenten bestimmt ist. Diese Gleichung, die an die Stelle des Gibbsschen Phasengesetzes tritt, ist somit kein Phasengesetz mehr, da sie nichts mehr über die Zahl der Phasen auszusagen vermag. Diese Tatsache darf aber nicht zu der Annahme verführen, die Phasenzahl sei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Daß nicht beliebig viele aus der mehrfach unendlichen Mannigfaltigkeit von Phasen im *Gleichgewicht* koexistieren können, kann leicht für das früher behandelte Beispiel gezeigt werden:

Das chemische Potential der Phase  $\nu$  mit dem Radius  $r^{\nu/\alpha}$  kann wie folgt aufgespalten werden:

$$\mu_{(T, p_2^{\alpha}, r^{\nu/\alpha})}^{\nu} = \mu_{(T, p_2^{\alpha}, \infty)}^{\nu} + \Delta \mu_{(T, p_2^{\alpha})}^{\nu} \Big|_{r=\infty}^{r^{\nu/\alpha}}, \quad (39)$$

wobei sich  $\mu_{(T, p_2^{\alpha}, \infty)}^{\nu}$  auf das ausgedehnte Material im entsprechenden Aggregatzustand bezieht. Durch Auflösen von (14) bis (17) nach  $d\mu^{\nu}$  und  $dr^{\nu/\alpha}$  gewinnt man bei  $T = \text{const}$  und  $p_2^{\alpha} = \text{const}$

$$d\mu_{(T, p_2^{\alpha})}^{\nu} = - \frac{2\sigma_{p_2^{\alpha}}^{\nu/\alpha}}{(1 - \varrho^{\alpha}/\varrho_1^{\alpha} + \frac{2}{3} \cdot m_1^{\nu/\alpha}/m_1^{\alpha})} \cdot \frac{dr^{\nu/\alpha}}{(r^{\nu/\alpha})^2}. \quad (40)$$

Unter den früheren Vernachlässigungen wird hieraus

$$\Delta \mu_{(T, p_2^{\alpha})}^{\nu} \Big|_{r=\infty}^{r^{\nu/\alpha}} = \frac{2\sigma_{p_2^{\alpha}}^{\nu/\alpha}}{r^{\nu/\alpha}}. \quad (41)$$

$\mu^{\nu}$  ist also innerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Gleichungen eine mit  $r^{\nu/\alpha}$  monoton abnehmende Funktion. Das chemische Potential zweier Teilchen gleicher chemischer Zusammensetzung im gleichen Aggregatzustand, die an die gleiche Nachbarphase angrenzen, kann also unter den gleichen äußeren Bedingungen niemals übereinstimmen: Solche Teilchen können daher nach (7) weder im stabilen noch im labilen Gleichgewicht koexistent sein.

<sup>23</sup> Entsprechende Gleichungen, zum Teil auch für kompliziertere Grenzflächenverhältnisse wurden bereits von DEFAY, R., Etude thermodynamique de la Tension Superficielle, Paris 1934, S. 64 ff. und 247 ff. angegeben. Da diese Ergebnisse nach unseren Erfahrungen nicht allgemein geläufig zu sein scheinen, wurde hier noch einmal obige kurze Abzählung gebracht.

## Folgerungen

Nach den obigen Feststellungen hat unser zweikomponentiges Modellsystem unabhängig von der Zahl der Phasen drei Freiheitsgrade. Besteht es nur aus den beiden Phasen: Gasraum und eingelagertes festes oder flüssiges Kügelchen, so können z.B. Temperatur (bzw. Metaldampfdruck), Fremdgasdruck und Masse der Innenphase als Freiheitsgrade gewählt werden, denn die Gleichgewichtskurven im  $p-T$ -Diagramm hängen nach (24a) und (29a) außer von den festgehaltenen Werten  $T$

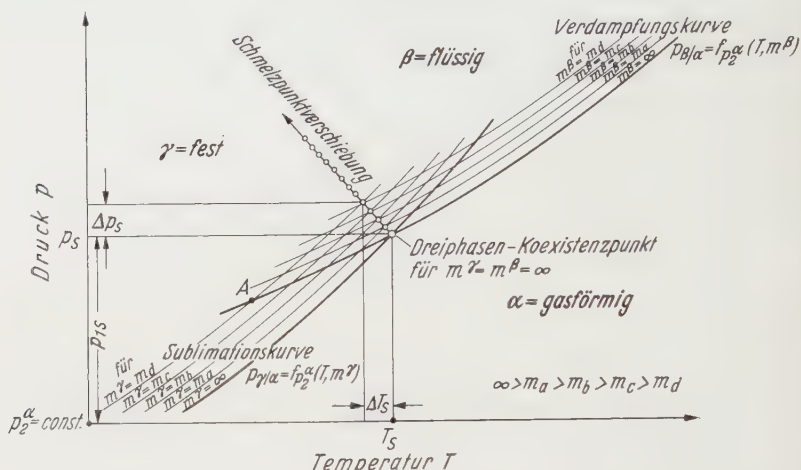


Fig. 3. Verschiebung der Gleichgewichtskurven und des Schmelzpunktes in dem System: „festes Kügelchen/Gasraum/flüssiges Tröpfchen“ (vgl. Fig. 4a). Der Variationsbereich des Koexistenzpunktes der drei Phasen in Abhängigkeit von  $m^\beta$  und  $m^\gamma$  ist das doppelt von Kurven überdeckte Gebiet. Mit Ausnahme der Linie -o-o-o-, die stabile Gleichgewichte beschreibt, umfaßt dieses Gebiet metastabile Gleichgewichtszustände.  $p_s$  ist der Totaldruck,  $p_{1s}$  und das festgehaltene  $p_{2s}^\alpha$  sind die beiden Partialdrücke in der Gasphase am Schmelzpunkt

(bzw.  $p_1^\alpha$ ) und  $p_2^\alpha$  außerdem noch von  $m^\gamma = f(r^{\gamma/\alpha})$  ab. Aber auch im System: Gasraum, eingelagertes festes und flüssiges Kügelchen, also bei drei koexistierenden Phasen, bleiben drei Freiheitsgrade erhalten: denn selbst bei festgehaltenem  $p_2^\alpha$  kann die Lage des Dreiphasen-Koexistenzpunktes durch die Wahl der beiden nunmehr vorhandenen Massen der Innenphasen noch in doppelter Weise variiert werden (unabhängige Verschiebung der beiden Gleichgewichtskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig in Fig. 3; der Variationsbereich des Koexistenzpunktes ist in der Figur durch das doppelt mit Gleichgewichtskurven überdeckte Gebiet gekennzeichnet). So hat z.B. das in Fig. 4a skizzierte System einen anderen Koexistenzpunkt, wenn  $r^{\gamma/\alpha} = \infty$ , d.h.  $m^\gamma = \infty$  gesetzt wird (ausgedehnte feste Phase) als wenn  $r^{\beta/\alpha} = \infty$ , d.h.  $m^\beta = \infty$  gesetzt wird (ausgedehnte Flüssigkeit). Es sei schon jetzt vermerkt, daß

die einzelnen Punkte des Variationsbereiches nicht gleichwertig sind. Eine Unterteilung dieser Gleichgewichte wird später durchgeführt.

Bei genauerer Untersuchung der Verhältnisse an dem durch den Fremdgasdruck und die Massen der beiden Kügelchen festgelegten Koexistenzpunkt zeigen sich weitere Komplikationen: Während der Dreiphasen-Koexistenzpunkt makroskopischer Systeme durch den Schnittpunkt aller drei Gleichgewichtskurven festgelegt ist (Umgang um diesen Koexistenzpunkt: die Energie kehrt zum Anfangswert zurück), kann eine solche Aussage für die hier betrachteten Systeme im allgemeinen nicht gemacht werden. Das sei in dem in Fig. 4a dargestellten System erläutert.

In diesem System existieren nämlich primär nur die Übergangskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig, nicht dagegen die Übergangskurve fest/flüssig, da eine gemeinsame Grenzfläche dieser Phasen überhaupt nicht vorhanden und ein *direkter* Übergang zwischen beiden Phasen nicht möglich ist. (Der Koexistenzpunkt kann hier nicht umlaufen werden.) Das Gleichgewicht des Systems ist also durch den Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig ohne direkten Bezug auf die Gleichgewichtskurve fest/flüssig festgelegt. Ähnlich wäre in einem System nach Fig. 4b für den Koexistenzpunkt nur die Lage der Gleichgewichtskurven fest/flüssig und flüssig/gasförmig kennzeichnend. Nach den früheren Feststellungen kann es sich in diesem System jedoch nur um eine instabile Koexistenz der drei Phasen handeln, die spontan in das Zweiphasensystem fest/gasförmig übergeht. Ein gemeinsamer Schnittpunkt aller drei Gleichgewichtskurven kann nur für ein System nach Fig. 4c gefordert werden. Verabredungsgemäß sollen aber solche Systeme hier nicht weiter untersucht werden.

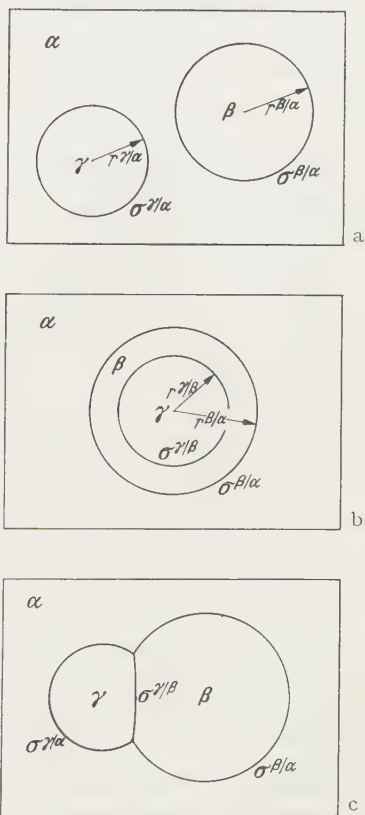


Fig. 4a—c. Dreiphasensysteme mit unterschiedlichen Grenzflächenverhältnissen. a Feste Phase  $\gamma$  und flüssige Phase  $\beta$  durch die Gasphase  $\alpha$  voneinander getrennt, b feste Phase und Gasphase durch die Flüssigkeit voneinander getrennt, c alle Aggregatzustände in Berührung

### Die Schmelzpunktverschiebung kleiner Teilchen in einem umgebenden Gasraum

Wir sind jetzt in der Lage, Aussagen über den Schmelzpunkt unseres Modells für die dünne Schicht zu machen. Den gasförmigen Zustand kennzeichnen wir von jetzt ab stets durch den Index  $\alpha$ , den flüssigen durch den Index  $\beta$  und den festen durch den Index  $\gamma$ .

#### *Definition des Schmelzpunktes kleiner Teilchen in einem umgebenden Gasraum*

Als Schmelzpunkt eines Systems aus kleinen Teilchen der Masse  $m$  soll jener Zustand bezeichnet werden, bei dem feste und flüssige Teilchen dieser Masse mit dem sie gemeinsam umgebenden Gasraum im *stabilen* Gleichgewicht stehen. Die Bezeichnung „stabil“ ist hierbei in dem früher festgelegten Sinne zu verstehen: Es ist nicht nur ein Minimum der Freien Energie in bezug auf die vorhandenen Phasen: „feste Teilchen der Masse  $m$ /Gas/flüssige Teilchen der Masse  $m$ “ zu verlangen, sondern ebenfalls in bezug auf mögliche neue Phasen. Als solche kommen vor allem feste Keime innerhalb der flüssigen Tröpfchen in Betracht. Die Voraussetzung des stabilen Gleichgewichtes führt somit zu der Forderung, daß kein kleinster fester Keim mit einer Masse, die merklich von derjenigen der flüssigen Tröpfchen abweicht, wachstumsfähig sein darf. Würden nämlich innerhalb der Tröpfchen Keime mit kleinerer als der Tröpfchenmasse wachstumsfähig sein, so läge Unterkühlung und damit ein metastabiler Zustand vor. Würde aber der feste Keim mit der Tröpfchenmasse selbst nicht zur Erstarrung ausreichen, so könnten die im System vorliegenden festen Teilchen der gleichen Masse nicht mit den betrachteten Tröpfchen in stabilem Gleichgewichtszustand koexistieren; es läge somit „Überhitzung“ der festen Teilchen und damit ebenfalls ein metastabiler Zustand vor.

Die auf diese Weise definierten Schmelzpunkte kleiner Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse bedecken nach den vorangegangenen Überlegungen in ihrer Gesamtheit die in Fig. 3 dargestellte, vom Dreiphasen-Koexistenzpunkt für  $m = \infty$  ausgehende Linie -o-o-o-\*. Die rechts und links an diese Linie angrenzenden Bereiche des Dreiphasen-Koexistenzgebietes beschreiben dagegen nicht stabile, sondern nur

\* Im einkomponentigen Dreiphasensystem ( $p_2^0 = 0$ ) ist der zur Diskussion stehende Dreiphasen-Koexistenzpunkt der gewöhnliche Tripelpunkt. Die Linie o-o-o- beschreibt dann die Abhängigkeit des Tripelpunktes von der Teilchenmasse. Unter Vernachlässigung des Einflusses von  $p_2^0$  können wir also den oben definierten Schmelzpunkt der dünnen Schicht und seine Abhängigkeit von der Teilchenmasse mit dem Tripelpunkt und seiner entsprechenden Abhängigkeit identifizieren.

metastabile Zustände. So ist z.B. das durch den Koexistenzpunkt *A* gekennzeichnete System „ausgedehnte Flüssigkeit/Gas/kleiner Kristall“ metastabil, weil dieser Punkt auf der Verdampfungskurve der ausgedehnten Flüssigkeit unterhalb des Tripelpunkts liegt und somit durch Keime geeigneter Größe zum Erstarren gebracht werden kann\*.

Die obige Definition des Schmelzpunktes geht von der stillschweigenden Voraussetzung aus, daß im Innern der kleinen flüssigen Tröpfchen, ebenso wie in ausgedehnten Flüssigkeiten, im *stabilen* Gleichgewicht keine festen Teilchen existent sein können. Es wird also vorausgesetzt, daß eingebrachte Keime, soweit sie sich nicht spontan auflösen, immer zur *vollständigen* Erstarrung der Tröpfchen führen. Wie in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit aber bereits erwähnt wurde und später noch genauer erörtert werden soll, unterliegt das Wachstum der Keime im Tröpfchen neuen Bedingungen, sobald diese die Flüssigkeitshaut erreicht haben. Ob die Erstarrung hier unter Aufrechterhaltung einer geschmolzenen Oberflächenschicht im Sinne von STRANSKI, HÜTTING u. a.<sup>24</sup> zum Stillstand kommen kann, muß Gegenstand gesonderter Überlegungen bleiben. An dieser Stelle sollen solche Zustände grundsätzlich von der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Nach dieser Beschränkung werden wir in zwei Schritten zu Aussagen über den Schmelzpunkt kleiner Teilchen gelangen: Beim ersten Schritt beziehen wir uns nur auf die Tatsache der stabilen Koexistenz „fest/gasförmig/flüssig“, beim zweiten dagegen auf die Unmöglichkeit wachstumsfähiger Keime in der Flüssigkeit.

### *Der Schmelzpunkt als stabiler Gleichgewichtszustand*

Nach den vorstehenden Ausführungen kann der Begriff „Schmelzpunkt“ als stabiler Gleichgewichtspunkt nur auf ein System mit festen und flüssigen Teilchen *gleicher Masse* angewandt werden. Zwischen den Radien der festen und flüssigen Teilchen besteht also die folgende Beziehung:

$$r^{\beta/\alpha} = r^{\gamma/\alpha} \left( \frac{\varrho^\gamma}{\varrho^\beta} \right)^{\frac{1}{3}}; \quad \text{oder} \quad \varrho^\beta = \varrho^\gamma \left( \frac{r^{\gamma/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} \right)^3. \quad (42)$$

Setzt man die dieser Forderung unterworfenen Teilchenradien und den Fremdgasdruck den experimentellen Verhältnissen entsprechend in die

\* Bei isothermer Erstarrung stellt sich zunächst sogar ein Nichtgleichgewichtszustand ein (kleiner Kristall/Gas/ausgedehnte feste Phase), der dann durch Aufzehrung des kleinen Kristalls auf Kosten der ausgedehnten festen Phase in das stabile Zweiphasengleichgewicht übergeht.

<sup>24</sup> STRANSKI, I. N.: Naturwiss. **30**, 425 (1942). — Z. Physik **119**, 22 (1942). — HÜTTING, F. G.: Kolloid. Z. **98**, 263 (1942), insbes. S. 273 f.

Gleichungen für das Schmelzgleichgewicht ein, so ist über die drei Freiheitsgrade verfügt; das System ist nonvariant. Schmelztemperatur und Schmelzdruck liegen also eindeutig fest.

*Schmelztemperatur.* Das Schmelzgleichgewicht unseres Systems ist durch den Schnittpunkt der nach (24b) um den Betrag  $2\sigma_{p_2^\alpha}^{\beta/\alpha} \varrho_1^\alpha / \gamma^{\beta/\alpha} \varrho^\beta$  gehobenen Verdampfungskurve  $p_{\beta/\alpha} = f_{p_2^\alpha}(T, m)$  und der um den Betrag  $2\sigma_{p_2^\alpha}^{\gamma/\alpha} \varrho_1^{\gamma/\alpha} \varrho^\gamma$  gehobenen Sublimationskurve  $p_{\gamma/\alpha} = f_{p_2^\alpha}(T, m)$  bestimmt (vgl. Fig. 3). Sieht man die Gleichgewichtskurven im  $p-T$ -Diagramm im Bereich der vorgenommenen Verschiebungen als linear an, so berechnet sich die relative Schmelzpunktverschiebung  $\frac{\Delta T_s}{T_s}$  gegenüber dem Schmelzpunkt für unendlich ausgedehnte Phasen unter Verwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung  $\frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} = \frac{L^{\gamma/\alpha} \varrho^\alpha}{T M_1}$  angenähert zu<sup>25</sup>

$$\frac{\Delta T_s}{T_s} \approx \frac{(\Delta p_{\beta/\alpha} - \Delta p_{\gamma/\alpha})}{T \left( \frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT} \right)} = \frac{2 M_1 \left( \frac{\sigma_{p_2^\alpha}^{\beta/\alpha}}{\varrho^\beta \gamma^{\beta/\alpha}} - \frac{\sigma_{p_2^\alpha}^{\gamma/\alpha}}{\varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \right)}{L_1^{\gamma/\alpha} - L_1^{\beta/\alpha}}. \quad (43)$$

Unter Beachtung von (42) wird hieraus mit  $L_1^{\gamma/\alpha} - L_1^{\beta/\alpha} = L^{\gamma/\beta}$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_s}{T_s} &= \frac{2 M_1}{L^{\gamma/\beta} \varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \left[ \sigma_{p_2^\alpha}^{\beta/\alpha} \left( \frac{\gamma^{\beta/\alpha}}{\gamma^{\gamma/\alpha}} \right)^2 - \sigma_{p_2^\alpha}^{\gamma/\alpha} \right] \\ &= \frac{2 M_1}{L^{\gamma/\beta} \varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \left[ \sigma_{p_2^\alpha}^{\beta/\alpha} \left( \frac{\varrho^\gamma}{\varrho^\beta} \right)^{\frac{2}{3}} - \sigma_{p_2^\alpha}^{\gamma/\alpha} \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

$\alpha$  = gasförmig;  $\beta$  = flüssig;  $\gamma$  = fest.

Diese für den Schmelzpunkt kleiner, nicht oberflächengeschmolzener Teilchen in dünnen Aufdampfschichten gültige Gleichung unterscheidet sich also grundlegend von der früher vorgeschlagenen<sup>4, 5</sup> Gl. (1) = (29c). Während die letztgenannte Gleichung für alle Teilchenradien Schmelzpunkterniedrigungen angab, entnehmen wir der Gl. (44), daß die Schmelzpunktverschiebung  $\leq 0$  ist, je nachdem ob  $\sigma^{\beta/\alpha} (\varrho^\gamma / \varrho^\beta)^{\frac{2}{3}} \leq \sigma^{\gamma/\alpha}$  ist. Außerdem sind mögliche Adsorptionseinflüsse auf den beiden Oberflächen in den  $\sigma_{p_2^\alpha}^\alpha$  gemäß (30) berücksichtigt.

<sup>25</sup> DEFAY, R., u. I. PRIGOGINE: l. c. <sup>11</sup>, S. 198f. leiten die entsprechende Gleichung für das Einkomponentensystem direkt aus den chemischen Potentialen ab, beziehen sich aber auf Teilchenradien  $r^{\beta/\alpha}$  und  $r^{\gamma/\alpha}$ , zwischen denen keine Kopplung im Sinne von (42) besteht, also im allgemeinen auf metastabile Zustände. Die von den genannten Autoren für Systeme nach Fig. 4b angegebenen Gleichungen beziehen sich sogar nach dem früher Gesagten im allgemeinen auf labile Zustände, sind also für die Anwendung auf Schmelzpunktprobleme ungeeignet.

*Schmelzdruck.* Nach Fig. 3 ist die Verschiebung der Schmelztemperatur auch mit einer Veränderung des Schmelzdruckes verbunden. Sie beträgt angenähert

$$\Delta p_S = \frac{\Delta p_{\beta/\alpha} \frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \Delta p_{\gamma/\alpha} \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT}}{\frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT}} = \frac{2M_1 p_1 S \left( \frac{L_1^{\gamma/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\beta/\alpha}}{\varrho^{\beta} \nu^{\beta/\alpha}} - \frac{L_1^{\beta/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\gamma/\alpha}}{\varrho^{\gamma} \nu^{\gamma/\alpha}} \right)}{RT L^{\gamma/\beta}} \quad (45)$$

$$= \frac{2\varrho_1^{\alpha}}{L^{\gamma/\beta} \varrho^{\gamma} \nu^{\gamma/\alpha}} \left[ L_1^{\gamma/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\beta/\alpha} \left( \frac{\varrho^{\gamma}}{\varrho^{\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} - L_1^{\beta/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\gamma/\alpha} \right]; \text{ mit } \varrho_1^{\alpha} = \frac{M_1 p_1 S}{RT}.$$

Sie ist  $\leq 0$ , je nachdem ob  $L_1^{\gamma/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\beta/\alpha} (\varrho^{\gamma}/\varrho^{\alpha})^{\frac{2}{3}} \leq L_1^{\beta/\alpha} \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\gamma/\alpha}$  ist.

Wichtig an unseren Ergebnissen ist die Nonvarianz des Koexistenzpunktes. Man kann vor allem über den Druck am Schmelzpunkt nicht frei verfügen\*, eine Tatsache, auf welche die früher fälschlich auf den Schmelzpunkt dünner Schichten angewandte Gl. (4) keinen Bezug nehmen konnte.

#### *Der Schmelzpunkt als Grenzfall metastabiler Gleichgewichtszustände*

Zu weiteren Folgerungen gelangen wir, wenn wir im oben angegebenen Sinn das Schmelzgleichgewicht als den Grenzfall aller unterkühlten Zustände betrachten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß ein zur Erstarrung führender Keim praktisch die Masse des flüssigen Tröpfchens selbst besitzen muß. Da die Einbeziehung wachstumsfähiger Keime in unsere Betrachtung auf die Untersuchung des direkten Übergangs fest/flüssig führt, sind wir nunmehr in der Lage, auch die bisher übergangene Oberflächenspannung fest/flüssig  $\sigma^{\gamma/\beta}$  in unsere Überlegungen einzuschließen.

Zur Durchführung dieser Absicht sind einige Betrachtungen über den Zustand im Innern des Tröpfchens erforderlich. Während nach Fig. 5a im  $p - T$ -Diagramm der Zustand der Dampfphase am Schmelzpunkt durch den Punkt  $(p_S; T_S - \Delta T_S)$  festgelegt ist, herrscht im Tröpfcheninnern nach (6) bei der gleichen Temperatur der erhöhte Druck

$$p^{\beta} = p_S + \frac{2\sigma_{p_2^{\alpha}}^{\beta/\alpha}}{\nu^{\beta/\alpha}}. \quad (46)$$

\* Dieses Ergebnis steht mit der experimentellen Erfahrung in Übereinstimmung, daß das Silber auch in allerdünnsten Aufdampfschichten durch Erhitzungen in Elektronenbeugungsapparaturen, in denen ein Druck  $< 10^{-4}$  Torr herrscht, nicht zum Schmelzen gebracht werden kann [HANSZEN, K.-J.: Phys. Verh. **8**, 193 (1957)]. Es sublimiert vielmehr beim Tempern oberhalb 700 °C aus der festen Phase vollständig, da der Schmelzdruck, der in der Gegend des Tripelpunktes für das ausgedehnte Material (also bei  $\approx 10^{-2}$  Torr) liegen muß, wesentlich unterschritten ist.

Wir nehmen an, daß der Anstieg des Druckes auf diesen Wert im Bereich einer kleinen Zahl  $n$  von Atomlagen der Dicke  $a$  erfolgt, so daß beim Radius  $(r^{\beta/\alpha} - na)$  der Innendruck erreicht ist\*. Innerhalb von der angegebenen Grenzschicht ist der Zustand des Tröpfchens in Fig. 5a also durch den Punkt  $(p^{\beta}; T_S - \Delta T_S)$  gekennzeichnet. Dieser Punkt liegt aber in dem Gebiet, das von der durch die Wirkung des Kapillardruckes  $2\sigma^{\gamma/\beta}/r^{\gamma/\beta}$  um die Beträge

$$\Delta T_{\gamma/\beta} = - \frac{2M_1 T \sigma^{\gamma/\beta}}{L^{\gamma/\beta} \varrho^{\gamma} r^{\gamma/\beta}} \quad (47)$$

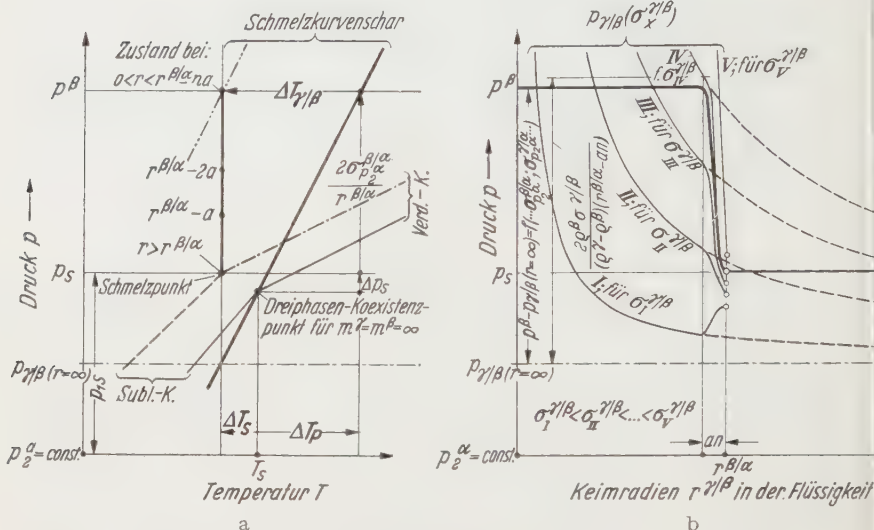


Fig. 5a u. b. Zustandsdiagramme eines flüssigen Kügelchens am Schmelzpunkt. a  $p-T$ -Diagramm. Die Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T_S$  setzt sich additiv aus den beiden Anteilen  $\Delta T_{\gamma/\beta}$  und  $\Delta T_P$  zusammen. b  $p-r$ -Diagramm. Die durch  $\sigma^{\gamma/\beta}$  festgelegte Gleichgewichtskurve der Keime im Tröpfchen (Kurve IV aus der Schar I, II ... V) darf die Kurve der tatsächlichen Druckverteilung (dick ausgezogene Kurve) gerade nicht mehr schneiden

nach links verschobenen *Schmelzkurvenschar* überstrichen wird. Nach unseren früheren Feststellungen beziehen sich diese Kurven auf feste Teilchen vom Radius  $r^{\gamma/\beta}$ , die sich mit der umgebenden Flüssigkeit im *labilen* Gleichgewicht befinden; auf kleinste Keime also, die unter den im Diagramm angezeigten Temperatur- und Druckverhältnissen spontan wachstumsfähig sind. Insbesondere bezieht sich die den Punkt  $(p^{\beta}; T_S - \Delta T_S)$  schneidende Kurve dieser Schar auf den Radius des kleinsten Keims, der im Innern des druckhomogenen Gebiets des betrach-

\* Die folgenden Betrachtungen stellen insofern eine gewisse Ergänzung zu der Gibbsschen Grenzflächenthermodynamik dar, als nunmehr auf das kontinuierliche Druckgefälle in der Grenzfläche flüssig/gasförmig Rücksicht genommen wird.

teten Tröpfchens gerade noch wachstumsfähig sein darf. Da der Punkt ( $p^\beta$ ;  $T_S - \Delta T_S$ ) aber den Zustand im Innern des Tröpfchens am *Schmelzpunkt* beschreiben soll, darf nach den früheren Darlegungen kein solcher Keimradius  $r^{\gamma/\beta}$  existieren, der kleiner oder gleich ( $r^{\beta/\alpha} - na$ ) ist. Mit dieser Forderung gilt also nach (47) für die in Fig. 5a eingezeichnete Verschiebung der Schmelzkurve:

$$-\Delta T_{\gamma/\beta} < \frac{2M_1 T \sigma^{\gamma/\beta}}{L^{\gamma/\beta} \varrho^\gamma (r^{\beta/\alpha} - na)}. \quad (48)$$

Diese Temperaturverschiebung ist aber nach der aus Fig. 5a folgenden Beziehung

$$\Delta T_S = \Delta T_P + \Delta T_{\gamma/\beta} \quad (49)$$

mit der in (45) angegebenen Schmelzpunktverschiebung  $\Delta T_S$  und der mit der Neigung der Schmelzkurve zusammenhängenden Temperaturverschiebung  $\Delta T_P$  in Verbindung zu bringen. Für letztere gilt nach CLAUDIUS-CLAPEYRON

$$\Delta T_P \approx \frac{M_1 T}{L^{\gamma/\beta}} \left( \frac{1}{\varrho^\beta} - \frac{1}{\varrho^\gamma} \right) \cdot \left( \frac{2\sigma_{p_s}^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} + \Delta p_s \right), \quad (50)$$

worin  $\Delta p_s$  nach (45) einzusetzen ist.

Wir gelangen so zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß sich die Verschiebung der Schmelztemperatur aus zwei Anteilen zusammensetzt: Einmal aus der bereits von STRANSKI<sup>14</sup> vermuteten Verschiebung  $\Delta T_P$  der Schmelztemperatur durch die Druckerhöhung  $2\sigma^{\beta/\alpha}/r^{\beta/\alpha}$  im Tröpfchen, zum anderen aus der nach der üblichen Thomsonschen Gleichung zu erwartenden Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T_{\gamma/\beta}$ . Entgegen ihrer früheren Benutzung bezieht sich die Formel für den letztgenannten Anteil aber nicht auf den Radius des Tröpfchens selbst, sondern auf den Radius eines das druckhomogene Innere des Tröpfchens vollständig ausfüllenden Keimes im labilen Gleichgewicht.

Der letzte Effekt wirkt immer im Sinne einer Erniedrigung der Schmelztemperatur, der erste wegen der im allgemeinen positiven Steigung der Schmelzkurve normalerweise im Sinne einer Erhöhung der Schmelztemperatur. Je nachdem welcher Effekt überwiegt, resultiert eine positive oder negative Verschiebung der Schmelztemperatur. Nur bei Substanzen mit irregulärer Druckabhängigkeit der gewöhnlichen Schmelzkurve (z.B. bei Wasser) kann man ohne weiteres eine *Erniedrigung der Schmelztemperatur* kleiner Teilchen voraussagen.

Abschließend muß auf eine interessante Folgerung aus (49) aufmerksam gemacht werden. Diese Gleichung besagt, daß die Verschiebung der Schmelztemperatur entweder nach (44) unter ausschließlicher Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen fest/gasförmig und flüssig/

gasförmig oder nach (48) und (50) unter Hinzuziehung der dritten Grenzflächenspannung fest/flüssig ermittelt werden kann. Das läßt darauf schließen, daß die Werte dieser drei Grenzflächenspannungen nicht unabhängig voneinander sind. Tatsächlich folgt durch Auflösen von (49) eine Ungleichung der Form\*:

$$\sigma^{\gamma/\beta} > f(\dots \sigma_{p_2}^{\beta/\alpha}; \sigma_{p_2}^{\gamma/\alpha} \dots), \quad (51)$$

die in (52) rechnerisch weiter untersucht werden soll. An dieser Stelle ist nur die Tatsache von Interesse, daß aus den Gleichungen für den Schmelzpunkt kleiner Teilchen im Gasraum eine Bedingung für die nicht direkt ins Spiel tretende Grenzflächenspannung fest/flüssig hervorgeht.

Die gewonnenen Zusammenhänge finden nach Fig. 5b im  $p-r$ -Diagramm ihre anschauliche Deutung. Die dick ausgezogene Kurve bezeichnet den tatsächlichen Druckverlauf innerhalb und außerhalb eines Tröpfchens. Der Schmelzdruck  $p_{\gamma/\beta}(r=\infty) = f_{p_2}^{\gamma}(T)$  einer ausgedehnten Flüssigkeit, die der gleichen Temperatur  $T_S - \Delta T_S$  wie das betrachtete Tröpfchen unterliegt, ist nach der Konstruktionsgrundlage von Fig. 5a durch den von der Schmelzkurve für das ausgedehnte Material bei der Temperatur  $T_S - \Delta T_S$  festgelegten Wert gegeben\*\*. Er ist die Asymptote für die hyperbelähnliche\*\*\* Gleichgewichtskurve  $p_{\gamma/\beta} = f_{p_2}^{\gamma}; T(r)$  der festen Keime in der ausgedehnten Flüssigkeit, wenn der Keimradius über alle Grenzen zunimmt. Wir betrachten nun die Grenzflächenspannung flüssig/fest als unbekannt und tragen in Abhängigkeit von diesem Parameter  $\sigma_x^{\beta/\gamma}$  eine Schar von Gleichgewichtskurven  $p_{\gamma/\beta}(\sigma_x^{\beta/\gamma})$  in die Figur ein.

Die Gleichgewichtskurven der festen Keime im Tröpfchen sind innerhalb des druckhomogenen Gebietes, also im Bereich  $0 < r^{\gamma/\beta} < (r^{\beta/\alpha} - na)$

\* Es muß betont werden, daß es sich bei den in die Gl. (51) eingehenden Grenzflächenspannungen fest/gasförmig und flüssig/gasförmig um die unter Umständen durch FremdadSORPTION modifizierten Größen handelt. Die Grenzflächenspannung fest/flüssig bezieht sich auf den im Tröpfchen herrschenden Druck, der über den Kapillardruck ebenfalls von der FremdadSORPTION an der Grenzfläche flüssig/gasförmig abhängt.

\*\* Daß der Zustand  $(p_{\gamma/\beta}(r=\infty); T_S - \Delta T_S)$  bei einer negativen Schmelzpunktverschiebung, wie z.B. in Fig. 5c dargestellt, nicht absolut stabil ist, ist für die obige Begriffsbildung unerheblich.

\*\*\* Bei Keimen mit kleineren Radien als dem Tröpfchenradius bewegen wir uns allmählich aus dem Gültigkeitsbereich der angegebenen Gleichungen heraus. Wir dürfen aber annehmen, daß auch hier der Verlauf der Gleichgewichtsdrucke noch „hyperbelähnlich“ ist. — Da in unserem Modell Flüssigkeit und feste Phase als einkomponentig vorausgesetzt wurde, können wir nicht mehr annehmen, daß die festen Keime in der Flüssigkeit durch die Einwirkung von Adsorptionserscheinungen kugelförmig abgerundet sind. Auch dieses stellt kein Hindernis für die Anwendung der obigen Betrachtungen dar, da für kleine (Wulffsche) Kristalle gleichlautende Formeln gelten (vgl. z. B. R. DEFAY u. I. PRIGOGINE: l. c.<sup>11</sup>, S. 232ff.).

die gleichen wie in der betrachteten Flüssigkeit. Für Keime aber, deren Größe sich kaum von der Tröpfchengröße unterscheidet, die also nur von einem extrem dünnen Flüssigkeitsfilm umgeben sind, ist  $\sigma^{\gamma/\beta}$  nicht mehr unabhängig vom Keimradius, sondern geht für  $r^{\gamma/\beta} \rightarrow r^{\beta/\alpha} (q^\beta/q^\alpha)^{\frac{1}{2}}$  kontinuierlich in den Wert  $\sigma_{p_2}^{\gamma/\alpha}$  über\*. Bei diesen  $r$ -Werten muß also der hyperbolische Abfall der Gleichgewichtskurven wesentlich gestört sein: Sie enden beim Abszissenwert für den Radius  $r^{\gamma/\alpha}$  des völlig erstarrten Tröpfchens. Über den zugehörigen Ordinaten-Endwert können folgende qualitative Aussagen gemacht werden:

a) Jene Gleichgewichtskurven der angenommenen Schar, welche die Kurve des tatsächlichen Druckverlaufes im Tröpfchen schneiden (also in Fig. 5 b die Kurven I bis III), legen dort im Sinne von Fig. 2 *labile* Gleichgewichtszustände fest. Sie könnten also nur zu *unterkühlten* Zuständen des Tröpfchens gehören. Als Gleichgewichtskurven müßten sie bei  $r^{\gamma/\alpha}$  im Gleichgewichtsdruck des völlig erstarrten Tröpfchens enden. Da dieser Endzustand als *absolut stabil* angesehen wird, muß der zugehörige Gleichgewichtsdruck, und somit auch die Endordinate der betrachteten Gleichgewichtskurven, tiefer als der entsprechende Wert für das Tröpfchen am Schmelzpunkt liegen.

b) Jene Kurven der Schar, welche so hoch liegen, daß sie den tatsächlichen Druckverlauf im Tröpfchen nicht mehr schneiden (in Fig. 5 b also Kurve V), könnten entsprechend nur auf Tröpfchen oberhalb des Schmelzpunktes bezogen werden und müßten demnach bei  $r^{\gamma/\alpha}$  oberhalb des Schmelzdrucks des Tröpfchens enden.

c) Die Gleichgewichtskurve, welche die beiden Teilscharen a) und b) voneinander trennt (in der Figur die Kurve IV), gehört zum stabilen Schmelzpunkt. Sie endet bei  $r^{\gamma/\alpha}$  im Schmelzdruck des Tröpfchens.

Voraussetzungsgemäß sollte unsere Figur die Verhältnisse am Schmelzpunkt darstellen. Demzufolge kann nur die unter c) beschriebene Kurve die gesuchte Gleichgewichtskurve aus der Schar der hypothetischen Kurven sein. Für diese ergibt sich aber aus der Figur sofort mit (24c) der die Gl. (51) in anschaulicher Weise bestätigende Zusammenhang

$$\left. \begin{aligned} \frac{2 q^\beta \sigma^{\gamma/\alpha}}{(q^{\gamma'} - q^{\beta}) (r^{\beta/\alpha} - a n)} &> (p^\beta - p_{\gamma/\beta}(r=\infty)) \\ &= \frac{2 \sigma_{p_2}^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} + \Delta p_s + \Delta T_s \frac{L^{\gamma/\beta}}{M_1 T (1/q^\beta - 1/q^\gamma)} \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Den vorstehenden Überlegungen haftet noch eine gewisse Spezialisierung an, da keine Überschneidungen der beiden fraglichen Kurven

\* Ebenso ist zu erwarten, daß der Wert für die Grenzflächenspannung  $\sigma^{\beta/\alpha}$  bei wachsendem Keim in der Flüssigkeitshaut in anderer Weise auf Null absinkt als ohne einen solchen.

im Bereich der Flüssigkeitshaut berücksichtigt wurden. Es steht aber gedanklich nichts im Wege, auch dort noch Schnittpunkte zuzulassen. Wäre es aber möglich, daß z.B. die zu einer Unterkühlung gehörige Gleichgewichtskurve kurz vor ihrem Endpunkt die tatsächliche Druckkurve noch einmal, und zwar im Sinne eines stabilen Gleichgewichts schneidet, so würde eine nur wenige Atomlagen starke geschmolzene Oberflächenschicht auf dem erstarrten Teilchen im stabilen Gleichgewicht zurückbleiben. Der oben betrachtete Endpunkt der Gleichgewichtskurve brauchte sich dann nicht mehr auf ein stabiles Gleichgewicht zu beziehen. Seine Lage bliebe in der vorliegenden Betrachtungsweise unbestimmt. Das Vorhandensein solcher Schichten würde eine eingehende Kritik des Schmelzpunktbegriffs zur Folge haben.

So führen auch diese Überlegungen zum Problem des sog. „Oberflächenschmelzens“. Es soll in einer folgenden Arbeit unter Verwendung thermodynamischer Mittel ausführlicher behandelt werden.

### Zusammenfassung

Für die Schmelzpunktverschiebung kleiner kugelförmiger Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse werden Gleichungen angegeben, die unter der Voraussetzung gültig sind, daß auf der Oberfläche der festen Teilchen keine geschmolzenen Oberflächenschichten vorhanden sind. Als Schmelztemperatur wird die Temperatur der stabilen Koexistenz fester und flüssiger Teilchen gleicher Masse in einer gemeinsamen Gasphase definiert, d.h. insbesondere die Temperatur, bei der im Innern der flüssigen Tröpfchen kein fester Keim wachstumsfähig ist.

Zur Berücksichtigung von Adsorptionserscheinungen auf den Phasengrenzflächen wird in der Gasphase neben der Grundsubstanz das Vorhandensein eines Fremdgases angenommen. Da die Zahl der Freiheitsgrade des Systems „kleines festes Teilchen/Gasraum/kleines flüssiges Teilchen“ — entgegen den Angaben des Gibbsschen Phasengesetzes für Systeme mit vernachlässigbaren Grenzflächenerscheinungen — unabhängig von der Zahl der Phasen um eins größer als die Zahl der Komponenten ist, hängt die Lage des Koexistenzpunktes dieser Phasen von den beiden Teilchenmassen und dem Partialdruck des Fremdgases ab. Letzteres beeinflusst den Koexistenzpunkt praktisch nur durch die Erniedrigung der Oberflächenspannungen im Sinne des Gibbsschen Adsorptionsgesetzes.

Die bei festgehaltenem Zusatzgasdruck in Abhängigkeit von den beiden Teilchenmassen noch verbleibende doppelte Mannigfaltigkeit von Koexistenzpunkten beschreibt im allgemeinen metastabile Zustände. Nur jene Koexistenzpunkte, welche der zusätzlichen Bedingung

unterliegen, daß sie sich auf feste und flüssige Teilchen gleicher Masse beziehen sollen, beschreiben stabile Zustände. Diese einfache Mannigfaltigkeit ist für die gesuchte Schmelzpunktverschiebung kleiner Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse zuständig. Damit sind Schmelztemperatur und Schmelzdruck eindeutig durch die Thomsonsche Verschiebung der Sublimationskurve und der Verdampfungskurve festgelegt.

Wie die nähere Untersuchung des Zustands eines Tröpfchens im  $p - T$ -Diagramm lehrt, setzt sich die Verschiebung der Schmelztemperatur aus zwei Anteilen zusammen: a) der durch den Kapillardruck der flüssigen Teilchen verursachten (in Systemen mit regulärer Schmelzkurve stets positiven) Schmelzpunktverschiebung und b) der durch die Thomsonsche Verschiebung des Gleichgewichtsdruckes der labilen Keime in den flüssigen Teilchen bedingten Schmelzpunkterniedrigung. Ob insgesamt eine Schmelzpunkterhöhung oder -erniedrigung resultiert, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Nur bei Substanzen mit irregulärer Schmelzkurve sind beide Anteile negativ, und es ist mit Bestimmtheit eine Schmelzpunkterniedrigung vorauszusagen.

Zwischen den Grenzflächenspannungen der festen und flüssigen Teilchen gegenüber dem Gasraum und der Grenzflächenspannung fester Keime im flüssigen Teilchen läßt sich ein Zusammenhang in Form einer Ungleichung herleiten.

Die Außerachtlassung geschmolzener Oberflächenschichten erscheint als echte Einschränkung. Über nähere Untersuchungen zu diesem Thema wird später zu berichten sein.

Herrn Professor KOHLER danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen zu diesem Thema, Herrn Professor HAASE für einige wertvolle schriftliche Hinweise und Herrn Professor KRATZER für die Durchsicht eines Entwurfs dieser Arbeit.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

## Statistische Gewichte für ein System vieler Teilchen mit beliebigen Spins

Von

MARTIN KRETZSCHMAR\*

(Eingegangen am 4. September 1959)

YEIVIN und DESHALIT derived by combinatorial methods a closed formula for the statistical weight of the states with spin  $T$  in a system of many particles with spin  $\frac{1}{2}$  and spin 1. Here a grouptheoretical method of derivation is given, which is applicable — contrary to the combinatorial method — also to more general cases. As an example the formula of YEIVIN and DESHALIT is generalized for a system of particles with spin  $\frac{1}{2}$ , spin 1 and spin  $\frac{3}{2}$ .

### § 1. Einleitung

Wenn man in FERMIS statistischer Theorie<sup>1,2</sup> für die Vielfachproduktion von Elementarteilchen in hochenergetischen Prozessen die Erhaltung des Gesamtisospins berücksichtigen will, ohne gleichzeitig die Ladungsverteilung im Endzustand zu analysieren, dann stößt man auf folgende Frage: Wieviel linear unabhängige Isospinfunktionen zum Gesamtisospin  $T$  und der 3-Komponente  $M_T$  gibt es, wenn man ein System von  $k_1$  Teilchen mit Isospin  $\frac{1}{2}$ ,  $k_2$  Teilchen mit Isospin 1,  $k_3$  Teilchen mit Isospin  $\frac{3}{2}$ , ... betrachtet? Diese Anzahl,  $g_{k_1 k_2 k_3 \dots}^{(T)}$ , die natürlich nur von  $T$ , nicht aber von  $M_T$  abhängt, bezeichnet man als ein statistisches Gewicht.

Wenn man annimmt, daß für das statistische Gleichgewicht in FERMIS Theorie nur Nukleonen und  $\pi$ -Mesonen eine Rolle spielen, dann kommt man mit den Gewichten  $g_{k_1 k_2 0 0 \dots}^{(T)}$  aus. Für diese Gewichte haben YEIVIN und DESHALIT<sup>3</sup> (vgl. auch RACA<sup>4</sup>) geschlossene Formeln angegeben und mit deren Hilfe die  $g_{k_1 k_2 0 0 \dots}^{(T)}$  tabelliert. Bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man jedoch, wenn man auch das angeregte Nukleon-Isobar mit  $T = \frac{3}{2}$  bei der Berechnung des Gleichgewichtszustandes berücksichtigt und wie ein gewöhnliches Elementarteilchen behandelt, wobei man annimmt, daß es erst nach Verlassen des

\* Zur Zeit am Lawrence Radiation Laboratory der University of California, Berkeley/California.

<sup>1</sup> FERMI, E.: Progr. Theor. Phys. **5**, 570 (1950).

<sup>2</sup> BELENKIJ, S. Z., V. M. MAKSIMENKO, A. I. NIKIŠOV u. I. L. ROZENTAL: Fortsch. Phys. **6**, 524 (1958).

<sup>3</sup> YEIVIN, Y., u. A. DESHALIT: Nuovo Cim. **1**, 1147 (1955).

<sup>4</sup> RACA, G.: Atti Accad. Lincei, Rendiconti **17**, 386 (1933).

Reaktionsvolumens in ein Nukleon und ein  $\pi$ -Meson zerfällt<sup>2,5</sup>. Man benötigt dann die statistischen Gewichte  $g_{k_1 k_2 k_3 00}^{(T)}$ . Diese sind von BARAŠENKOV und BARBAŠEV<sup>6</sup> mit Hilfe von Rekursionsformeln berechnet und tabelliert worden. Andere Autoren haben in analoger Weise den möglichen Einfluß einer  $\pi - \pi$ -Resonanz mit  $T=0$ ,  $T=1$  oder  $T=2$  diskutiert<sup>7,8</sup>.

Wir wollen im folgenden zeigen, wie die Formel von YEIVIN und DESHALIT auf die allgemeineren Fälle ausgedehnt werden kann. Da eine Verallgemeinerung der von YEIVIN und DESHALIT angestellten kombinatorischen Überlegungen mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist, werden wir eine gruppentheoretische Methode entwickeln, die sehr rasch zu den gewünschten Formeln führt und überdies auf beliebig allgemeine Fälle anwendbar ist. Die Formel von YEIVIN und DESHALIT erhält man mit dieser Methode fast ohne Zwischenrechnung.

## § 2. Die gruppentheoretische Methode

Wir wollen die folgende Frage beantworten: Gegeben seien  $k_1$  Teilchen vom Spin  $t_1$ ,  $k_2$  Teilchen vom Spin  $t_2$ , ...,  $k_r$  Teilchen vom Spin  $t_r$ . Wieviele linear unabhängige Zustände zum Gesamtspin  $T$  und der 3-Komponente  $M_T$  können wir für dieses System konstruieren? Für die gruppentheoretische Formulierung<sup>9</sup> dieser Frage betrachten wir ein Kronecker-Produkt von Darstellungen der 3-dimensionalen Drehgruppe, nämlich das Kronecker-Produkt von  $k_1$  Darstellungen zum Spin  $t_1$ ,  $k_2$  Darstellungen zum Spin  $t_2$ , ...,  $k_r$  Darstellungen zum Spin  $t_r$ . Wir fragen, wie dieses Kronecker-Produkt in irreduzible Darstellungen der Drehgruppe zerfällt und wie oft unter diesen die Darstellung zum Spin  $T$  vorkommt. Diese Frage wird ausgedrückt durch

$$\prod_{i=1}^r [t_i]^{k_i} = \sum_T g_{k_1 k_2 \dots k_r}^{(T)} [T]. \quad (1)$$

Hier bezeichnet  $[t]$  den Charakter einer Darstellung der 3-dimensionalen Drehgruppe zum Spin  $t$ ,  $g_{k_1 k_2 \dots k_r}^{(T)}$  ist das gesuchte statistische Gewicht.

\* Falls man nicht mit zweideutigen Charakteren arbeiten will, betrachte man zunächst die Überlagerungsgruppe der Drehgruppe.

<sup>5</sup> BARAŠENKOV, V. S., M. B. BARBAŠEV u. E. G. BUBELEV: Nuovo Cim. Suppl. **7**, 117 (1958). — CERULUS, F., u. R. HAGEDORN: CERN-preprint.

<sup>6</sup> BARAŠENKOV, V. S., u. B. M. BARBAŠEV: Nuovo Cim. Suppl. **7**, 19 (1958).

<sup>7</sup> GOTÔ, T.: Nuovo Cim. **8**, 625 (1958).

<sup>8</sup> EBERLE, E.: Nuovo Cim. **8**, 610 (1958).

<sup>9</sup> Für die gruppentheoretischen Grundlagen vgl. man Kap. VII und VIII in H. BOERNER, Darstellungen von Gruppen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

Im Fall von lauter Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  erhält man folgendes Ergebnis<sup>3, \*</sup>

$$[\frac{1}{2}]^k = \sum_T \gamma_k(T) [T], \quad (2a)$$

$$\gamma_k(T) = \frac{2T+1}{k+1} \binom{k+1}{\frac{k}{2}-T}. \quad (2b)$$

Spezialfälle hiervon sind  $\gamma_k(\frac{k}{2}) = 1$  und  $\gamma_k(T) = 0$  für  $T > \frac{k}{2}$ . Der Kern der Überlegungen von YEIVIN und DESHALIT ist dieses: Man betrachte die Teilchen mit Spin 1 als zusammengesetzt aus fiktiven Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  und versuche, die statistischen Gewichte für ein System von Teilchen mit Spin 1 aus den Formeln (2) abzuleiten. Die hier zugrunde liegende Idee ist sehr allgemein und läßt sich in der Sprache der Gruppentheorie so ausdrücken: Der Charakter  $[t]$  einer Darstellung zum Spin  $t$  ist ein Polynom in dem Charakter  $[\frac{1}{2}]$  der Darstellung zum Spin  $\frac{1}{2}$ . Die einfachsten Beispiele sind

$$\left. \begin{aligned} [0] &= [\frac{1}{2}]^0 & [\frac{3}{2}] &= [\frac{1}{2}]^3 - 2[\frac{1}{2}]^1 \\ [\frac{1}{2}] &= [\frac{1}{2}]^1 & [2] &= [\frac{1}{2}]^4 - 3[\frac{1}{2}]^2 + [\frac{1}{2}]^0 \\ [1] &= [\frac{1}{2}]^2 - [\frac{1}{2}]^0 & [\frac{5}{2}] &= [\frac{1}{2}]^5 - 4[\frac{1}{2}]^3 + 3[\frac{1}{2}]^1. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Der allgemeine Beweis folgt mit Hilfe von (2) durch Induktion aus

$$[t] = [\frac{1}{2}]^{2t} - \sum_{t'=\frac{0}{2}}^{t-1} \gamma_{2t}(t') [t']. \quad (4)$$

Formeln für die statistischen Gewichte gewinnt man nun in folgender Weise: Man setze (3) in (1) ein und erhält z.B.

$$\left. \begin{aligned} [\frac{1}{2}]^{k_1} [1]^{k_2} &= [\frac{1}{2}]^{k_1} \left( \sum_{m=0}^{k_2} (-1)^{k_2-m} \binom{k_2}{m} [\frac{1}{2}]^{2m} \right) \\ &= \sum_{m=0}^{k_2} (-1)^{k_2+m} \binom{k_2}{m} [\frac{1}{2}]^{k_1+2m} = \sum_T g_{k_1 k_2}^{(T)} [T]. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Mit Hilfe von (2) ergibt sich

$$g_{k_1 k_2}^{(T)} = \sum_{m=0}^{k_2} (-1)^{k_2+m} \frac{2T+1}{k_1+2m+1} \binom{k_2}{m} \binom{k_1+2m+1}{\frac{k_1}{2}+m-T}. \quad (6)$$

Dies ist die Formel von YEIVIN und DESHALIT. Eine Formel für die von BARAŠENKOV und BARBAŠEV tabellierten Gewichte gewinnt man in der

\* Man kann dieses Resultat auch erhalten, indem man sich überlegt, daß  $\gamma_k(T)$  die Dimension derjenigen Darstellung der Permutationsgruppe von  $k$  Dingen ist, welche zu dem Young-Diagramm mit zwei Zeilen der Längen  $\frac{k}{2}+T$  und  $\frac{k}{2}-T$  gehört. (Vgl. BOERNER<sup>9</sup>, S. 101, Satz 4.2, S. 121, Satz 3.5 und S. 254, Satz 6.1)

gleichen Weise. Ausgehend von (1)

$$[\frac{1}{2}]^{k_1} [1]^{k_2} [\frac{3}{2}]^{k_3} = \sum_T g_{k_1 k_2 k_3}^{(T)} [T]$$

erhält man durch Einsetzen von (3)

$$\left. \begin{aligned} [\frac{1}{2}]^{k_1} [1]^{k_2} [\frac{3}{2}]^{k_3} &= \left( \sum_{m=0}^{k_2} (-1)^{k_2+m} \binom{k_2}{m} [\frac{1}{2}]^{k_1+2m} \right) \left( \sum_{n=0}^{k_3} (-2)^{k_3-n} \binom{k_3}{n} [\frac{1}{2}]^{3n+k_3-n} \right) \\ &= \sum_{m=0}^{k_2} \sum_{n=0}^{k_3} (-1)^{k_2+k_3+m+n} \cdot 2^{k_3-n} \binom{k_2}{m} \binom{k_3}{n} [\frac{1}{2}]^{k_1+k_3+2(m+n)}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Mit Hilfe von (2) findet man folgende Formel für die statistischen Gewichte:

$$\left. \begin{aligned} g_{k_1 k_2 k_3}^{(T)} &= \sum_{m=0}^{k_2} \sum_{n=0}^{k_3} (-1)^{k_2+k_3+m+n} \frac{2^{k_3-n} \cdot (2T+1)}{k_1+k_3+2(m+n)+1} \times \\ &\quad \times \binom{k_2}{m} \binom{k_3}{n} \left( \frac{k_1+k_3+2(m+n)+1}{2} + m+n-T \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die statistischen Gewichte können in jedem anderen Fall in der gleichen Weise berechnet werden, das Resultat wird jedoch immer komplizierter, je höher die Spins der beteiligten Teilchen sind. Es ist bemerkenswert, daß selbst im allgemeinsten Fall der Gesamtspin in einer sehr einfachen Weise in die Formel eingeht, nämlich nur in einen einzigen der Binomialkoeffizienten.

Der Verfasser möchte Herrn Dr. F. CERULUS (CERN) und Herrn Dr. R. HAGEDORN (CERN) für einige interessante Diskussionen über FERMIS statistische Theorie danken, welche den Anlaß zu den obigen Überlegungen gaben. Das Manuskript der Arbeit wurde angefertigt, während der Verfasser Stipendiat der National Academy of Sciences of USA, Washington D.C., war. Auch dieser Institution möchte er herzlich danken.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

## Zur Theorie der Wignerschen Supermultipletts

Von

MARTIN KRETZSCHMAR\*

(Eingegangen am 4. September 1959)

Die Spin- und Isospinfunktionen eines Systems von  $N$  Nukleonen werden betrachtet und in Supermultipletts eingeteilt, d. h. in Klassen von Funktionen mit den gleichen Symmetrieeigenschaften bei Permutationen der  $N$  Nukleonen. Es wird eine einfache, aber ganz allgemeine Formel hergeleitet, aus welcher man ohne jede Zwischenrechnung sofort ablesen kann, welche Kombinationen ( $S$ ,  $T$ ) von Gesamtspin  $S$  und Gesamtisospin  $T$  in einem Supermultiplett mit vorgegebener Permutationssymmetrie zulässig sind. Die Herleitung der Formel bedient sich gruppentheoretischer Methoden, die Anwendung ist jedoch völlig elementar und erfordert im wesentlichen nur das explizite Niederschreiben des Resultats.

### § 1. Einleitung

Bei der Behandlung eines Kernmodells, bei dem in erster Näherung die Spin- und Isospinabhängigkeit des Hamilton-Operators vernachlässigt ist, wird man vor die Aufgabe gestellt, den räumlichen Anteil der Wellenfunktion, der bestimmte Symmetrien bei Vertauschung der  $A$  Nukleonen besitzt, durch Hinzufügen der Spin- und Isospinfunktionen zu einer total antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion zu ergänzen. Der Spin- und Isospinanteil der Wellenfunktion muß dann ebenfalls eine wohldefinierte Permutationssymmetrie besitzen, welche „adjungiert“ zu der des räumlichen Anteils ist. Diese Symmetrie legt fest, welche Werte des Gesamtspins  $S$  und des Gesamtisospins  $T$  auftreten können. Die zu derselben Permutationssymmetrie gehörigen Funktionen sind unter obigen Voraussetzungen über den Hamilton-Operator entartet und werden zu den sog. „Wignerschen Supermultipletts“ zusammengefaßt<sup>1–4</sup>.

Obgleich die für die Kernphysik interessanten Supermultipletts bereits vor längerer Zeit analysiert wurden, ist es von mehr grundsätzlichen Gesichtspunkten aus von Interesse, mittels einer einfachen, aber

---

\* Zur Zeit am Lawrence Radiation Laboratory der University of California, Berkeley/California.

<sup>1</sup> WIGNER, E. P.: Phys. Rev. **51**, 106 (1937).

<sup>2</sup> HUND, F.: Z. Physik **105**, 202 (1937).

<sup>3</sup> ELLIOT, J. P.: The Nuclear Shell Model. In Handbuch der Physik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

<sup>4</sup> GAMBA, A., R. MALVANO u. L. A. RADICATI: Phys. Rev. **87**, 440 (1952).

allgemeinen Formel das Bauprinzip der Supermultipletts durchsichtig zu machen. Wir werden im folgenden eine Formel angeben, auf Grund deren man bei gegebener Nukleonenzahl und gegebener Permutationssymmetrie ohne irgendwelche Zwischenrechnung unmittelbar die erlaubten Kombinationen von  $S$  und  $T$  niederschreiben kann.

Die bisher benutzten Verfahren zur Analyse der Supermultipletts sind:

a) Eine Methode der schrittweisen Konstruktion, beginnend bei  $N=1$  und  $N=2$ , bei welcher man aus den bereits konstruierten Spin- und Isospinfunktionen für  $N-1$  Nukleonen durch Symmetriebetrachtungen und die Anwendung der Additionsgesetze für Vektoroperatoren die Funktionen für  $N$  Nukleonen ableitet. Mit Hilfe dieser Methode wurde eine Analyse vieler Supermultipletts mit  $N \leq 14$  durchgeführt und das Resultat tabellarisch angegeben<sup>5,6</sup>.

b) Die Berechnung des Gewichtes  $N_{ST}$  der Kombination  $(S, T)$  mittels einer allgemeinen Formel, wenn ein Supermultiplett mit bestimmter Permutationssymmetrie vorgegeben ist<sup>7</sup>. Dieses Verfahren erfordert jedoch einige Zwischenrechnung, bevor man die Struktur der Supermultipletts vollständig angeben kann.

Nach der hier mitgeteilten Formel zu suchen wurde nahegelegt durch den Hinweis von ELLIOT<sup>8</sup>, daß die Zerlegung einer Darstellung der 3dimensionalen unitären Gruppe nach Darstellungen der 3dimensionalen Drehgruppe eine sehr übersichtliche Form gewinnt, wenn man die Darstellungen der Drehgruppe in gewissen Serien anordnet\*. Dieses Ergebnis läßt einen ähnlichen Zusammenhang für die 4dimensionale unitäre Gruppe und damit für die Struktur der Supermultipletts vermuten.

## § 2. Die allgemeine Strukturformel

(Der Leser, der nur an der Anwendung, nicht aber an der Herleitung der Formel interessiert ist, mag den Abschnitt a überschlagen und gleich bei Abschnitt b beginnen.)

a) Ein einzelnes Nukleon besitzt im Spin- und Isospinraum vier linear unabhängige Zustände. Wenn diese vier Zustände entartet sind, die Energie also nicht von den Spin- und Isospinvariablen abhängt, kann man in diesem Raum beliebige 4dimensionale unitäre Transformationen

\* Im Zusammenhang mit mathematischen Untersuchungen hat schon F.D. MURNAGHAN<sup>9</sup> einen solchen Hinweis gegeben (für beliebige Dimension), ohne jedoch allgemeine Formeln abzuleiten.

<sup>5</sup> JAHN, H.A.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **201**, 516 (1950).

<sup>6</sup> FLOWERS, B.H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **210**, 497 (1952).

<sup>7</sup> RACAH, G.: Rev. Mod. Phys. **21**, 494 (1949).

<sup>8</sup> ELLIOT, J.P.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **245**, 128 (1958).

<sup>9</sup> MURNAGHAN, F.D.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **38**, 973 (1952).

ausführen, d.h. man hat eine Symmetrie bezüglich der 4dimensionalen unitären Gruppe  $\mathfrak{U}_4$ . Diese enthält die 4dimensionale volle orthogonale Gruppe  $\mathfrak{O}_4$ , die 4dimensionale Drehgruppe  $\mathfrak{D}_4^{(+)}$  und ein direktes Produkt zweier 3dimensionaler Drehgruppen  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{D}_3^{(+)}$  als Untergruppen (vgl. H. BOERNER<sup>10</sup>, S. 237):

$$\mathfrak{U}_4 > \mathfrak{O}_4 > \mathfrak{D}_4^{(+)} > \mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{D}_3^{(+)} . \quad (1)$$

Bei der letzteren Untergruppe können wir den einen Faktor mit Drehungen im Spinraum, den anderen mit Drehungen im Isospin-Raum assoziieren.

In einem System von  $N$  Nukleonen fassen wir die Spin- und Isospinfunktionen aller Nukleonen zu einer Gesamtfunktion zusammen. Führt man im Spin- und Isospin-Raum jedes einzelnen Nukleons Transformationen der Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  aus, so transformiert sich die Gesamtfunktion der  $N$  Nukleonen wie ein  $N$ -stufiger Tensor im 4dimensionalen Raum<sup>11,12</sup>. Im Raum der  $4^N$  linear unabhängigen Gesamtfunktionen wird daher diejenige Darstellung der Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  induziert, welche mit dem  $N$ -stufigen Tensorraum in vier Dimensionen verknüpft ist ( $\mathfrak{U}_{4,N}$ ). Diese Darstellung besitzt folgende Zerlegung in irreduzible Darstellungen (vgl. H. BOERNER<sup>10</sup>, S. 120ff.)

$$\mathfrak{U}_{4,N} = \sum_{\{f_1 f_2 f_3 f_4\}} d_{\{f_1 f_2 f_3 f_4\}} \mathfrak{U}_{4, \{f_1, f_2, f_3, f_4\}} . \quad (2)$$

Hier ist  $\{f_1 f_2 f_3 f_4\}$  das Symbol für ein Young-Diagramm mit vier Zeilen der Längen  $f_1, f_2, f_3, f_4$ , welches die irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{U}_4$  und gleichzeitig die Permutationssymmetrie der Tensoren des zugehörigen Darstellungsraumes charakterisiert.  $d_{\{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  ist die Dimension der zum Young-Diagramm  $\{f_1 f_2 f_3 f_4\}$  gehörigen Darstellung der Permutationsgruppe der  $N$  Nukleonen. Daraus folgt, daß  $\{f_1 f_2 f_3 f_4\}$  auch die Permutationssymmetrie der Spin- und Isospin-Gesamtfunktion der  $N$  Nukleonen kennzeichnet. In die Konstruktion der totalantisymmetrischen Gesamtwellenfunktion des Kerns gehen neben einem Satz von  $d_{\{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  Ortsfunktionen zur „adjungierten“ Symmetrie je eine Funktion aus jeder der  $d_{\{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  äquivalenten Darstellungen  $\mathfrak{U}_{4, \{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  ein<sup>13</sup>. Die Anzahl der total antisymmetrischen Gesamtwellenfunktionen, die man aus einem Satz von Ortsfunktionen der adjungierten Symmetrie konstruieren kann, ist also gleich der Dimension der Darstellung  $\mathfrak{U}_{4, \{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$ .

<sup>10</sup> BOERNER, H.: Darstellungen von Gruppen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

<sup>11</sup> RACAH, G.: Group Theory and Spectroscopy, (Vorlesungsausarbeitung) Institute for Advanced Study, Princeton, 1951.

<sup>12</sup> WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig 1931.

<sup>13</sup> JAHN, H. A., u. H. VAN WIERINGEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 502 (1951).

und die zulässigen Werte von Gesamtspin  $S$  und Gesamtisospin  $T$  kann man bestimmen, indem man die Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  auf die Untergruppe  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{D}_3^{(+)}$  einschränkt und sich überlegt, in welcher Weise hierbei die Darstellung  $\mathfrak{U}_{4, \{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  in irreduzible Darstellungen  $\mathfrak{D}_{3, S}^{(+)} \times \mathfrak{D}_{3, T}^{(+)}$  zerfällt. Man hat also — in leicht verständlicher Symbolik — nach einer Formel

$$\{f_1 f_2 f_3 f_4\} = \sum_{S, T} N_{ST}^{f_1 f_2 f_3 f_4}(S, T) \quad (3)$$

zu suchen. Wir werden aber nicht, wie RACAH<sup>7</sup>, eine allgemeine Formel für  $N_{ST}^{f_1 f_2 f_3 f_4}$  ableiten, sondern durch geeignete Anordnung der Summation zu erreichen suchen, daß die Kombination  $(S, T)$  nicht einmal mit dem Gewichtungsfaktor  $N_{ST}^{f_1 f_2 f_3 f_4}$ , sondern  $N_{ST}^{f_1 f_2 f_3 f_4}$  mal mit dem Gewichtungsfaktor 1 auftritt. Auf diese Weise wird das Zerlegungsgesetz (3) sehr durchsichtig werden, und zur Bestimmung eines Supermultipletts hat man nur die betreffenden Summationen explizite hinschreiben. Der wesentliche Schritt ist die Zerlegung der Darstellung  $\mathfrak{U}_{4, \{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  in irreduzible Darstellungen  $\mathfrak{D}_{4, [e_1 e_2]}$  ( $e_1 \geq e_2 \geq 0$ ) der vollen orthogonalen Gruppe  $\mathfrak{D}_4$ . Diese Zerlegung  $\{f_1 f_2 f_3 f_4\} = \sum_{\delta, \eta} \Gamma_{\delta \eta \varphi} [e_1, e_2]$  wird durch die (in §3 hergeleitete) Formel (6) beschrieben. Der Rest ist trivial. Bei der Beschränkung von  $\mathfrak{D}_4$  auf die Drehgruppe  $\mathfrak{D}_4^{(+)}$  zerfällt die Darstellung  $\mathfrak{D}_{4, [e_1 e_2]}$  in die beiden Darstellungen  $\mathfrak{D}_{4, [e_1, e_2]}^{(+)} + \mathfrak{D}_{4, [e_1, -e_2]}^{(+)}$ , falls  $e_2 \neq 0$ , sie bleibt hingegen irreduzibel, wenn  $e_2 = 0$  (vgl. H. BOERNER<sup>10</sup>, S. 234 und S. 87). Bei der Beschränkung von  $\mathfrak{D}_4^{(+)}$  auf  $\mathfrak{D}_{3, S}^{(+)} \times \mathfrak{D}_{3, T}^{(+)}$  schließlich hat man folgende Gesetzmäßigkeit, wenn man  $\mathfrak{D}_{3, S}^{(+)} \times \mathfrak{D}_{3, T}^{(+)}$  kurz mit  $(S, T)$  bezeichnet:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_{4, [e_1, e_2]}^{(+)} &= \left( \frac{e_1 + e_2}{2}, \frac{e_1 - e_2}{2} \right) & \mathfrak{D}_{4, [e_1, -e_2]}^{(+)} &= \left( \frac{e_1 - e_2}{2}, \frac{e_1 + e_2}{2} \right) \\ \mathfrak{D}_{4, [e_1, 0]}^{(+)} &= \left( \frac{e_1}{2}, \frac{e_1}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

b) Indem wir das Ergebnis von §3 vorwegnehmen, können wir jetzt das allgemeine Strukturgesetz der Supermultipletts beschreiben:

**Satz 1.** Gegeben sei ein Supermultiplett, dessen Symmetrie bei Permutationen der  $N$  Nukleonen durch das Young-Diagramm  $\{f_1 f_2 f_3 f_4\}$  beschrieben wird\*. Das Symbol  $(S, T)$  bedeute einen Satz von  $(2S+1)(2T+1)$  Funktionen zum Gesamtspin  $S$  und Gesamtisospin  $T$ .

\* Man kann dieselbe Symmetrie auch durch eine „Partition“  $(n_1, n_2, n_3, n_4)$  beschreiben, wo  $n_1 = f_1 - f_2$ ,  $n_2 = f_2 - f_3$ ,  $n_3 = f_3 - f_4$ ,  $n_4 = f_4$  und  $N = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4$  ist. (In unserer Bezeichnungsweise (Satz 2) ist  $n_1 = l$ ,  $n_2 = m$ ,  $n_3 = n$ ). Oder man kann die Wignerschen Symbole  $P, P', P''$  verwenden<sup>1</sup>, wo  $P = \frac{1}{2}(n_1 + 2n_2 + n_3) = \frac{1}{2}(f_1 + f_2 - f_3 - f_4)$ ,  $P' = \frac{1}{2}(n_1 + n_3) = \frac{1}{2}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4)$ ,  $P'' = \frac{1}{2}(n_1 - n_3) = \frac{1}{2}(f_1 - f_2 - f_3 + f_4)$ . (Vgl. J. M. BLATT u. V. WEISSKOPF: Theoretical Nuclear Physics. New York-London: Wiley 1952.)

Dann kann man die Zerlegung

$$\{f_1 f_2 f_3 f_4\} = \sum_{S, T} N_{S, T}^{f_1 f_2 f_3 f_4}(S, T)$$

des Supermultipletts erhalten, indem man auf der rechten Seite von Formel (6) in Satz 2 folgende Ersetzung vornimmt:

$$[e_1, e_2] \rightarrow \left( \frac{e_1 + e_2}{2}, \frac{e_1 - e_2}{2} \right) + \left( \frac{e_1 - e_2}{2}, \frac{e_1 + e_2}{2} \right) \quad [e_1, 0] \rightarrow \left( \frac{e_1}{2}, \frac{e_1}{2} \right) \quad (5)$$

Satz 2. Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \{f_1 f_2 f_3 f_4\} = & \sum_{j=0}^{\text{Min}(l, n)} \sum_{k=j}^{m+j} \sum_{h=0}^{\left\langle \frac{m+j-k}{2} \right\rangle} \sum_{g=g_{\min}}^{\frac{l+n}{2}-j} [2(g+h) + k, k] + \\ & + \sum_{j=1}^{\text{Min}(l, n)} \sum_{k=0}^{j-1} \sum_{h=\left\langle \frac{j-k+1}{2} \right\rangle}^{\left\langle \frac{m+j-k}{2} \right\rangle} \sum_{g=g_{\min}}^{\frac{l+n}{2}-j} [2(g+h) + k, k] - \\ & - \eta_{l+n} \eta_m \sum_{r'=0}^{\left\langle \frac{\text{Min}(l, n)-1}{2} \right\rangle} \sum_{s'=0}^{r'} [r, s]. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Dabei ist

$$l = f_1 - f_2 \quad m = f_2 - f_3 \quad n = f_3 - f_4 \quad (6a)$$

$$\eta_t = \frac{1}{2} (1 + (-1)^t) \quad (6b)$$

(so daß  $\eta_{l+n} = \eta_{f_1+f_2+f_3+f_4} = \eta_N$ )

$$\left\langle \frac{a}{2} \right\rangle = \begin{cases} \frac{a}{2} & \text{wenn } a \text{ gerade} \\ \frac{a-1}{2} & \text{wenn } a \text{ ungerade} \end{cases} \quad (6c)$$

$$g_{\min} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } l+n \text{ gerade und } m+j-k \text{ gerade} \\ \frac{1}{2} & \text{wenn } l+n \text{ ungerade} \\ 1 & \text{wenn } l+n \text{ gerade und } m+j-k \text{ ungerade} \end{cases} \quad (6d)$$

$$\left. \begin{aligned} r &= 2r' + 1 \\ s &= 2s' + 1 \end{aligned} \right\} \quad \text{wenn } \text{Min}(l, n) \text{ gerade} \\ \left. \begin{aligned} r &= 2r' \\ s &= 2s' \end{aligned} \right\} \quad \text{wenn } \text{Min}(l, n) \text{ ungerade.} \quad (6e)$$

Falls das Young-Diagramm des Supermultipletts nur aus 1 oder 2 Zeilen besteht, ergeben sich erhebliche Vereinfachungen in Formel (6). Nur der erste Term auf der rechten Seite bleibt übrig. Man erhält:

Satz 3. Es gilt

$$\{f_1, f_2\} = \sum_{k=0}^m \sum_{h=0}^{\binom{m-k}{2}} \sum_{g=g_{\min}}^l [2(g+h) + k, k] \quad (7)$$

$$g_{\min} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{wenn } l \text{ gerade und } m-k \text{ gerade} \\ \frac{1}{2} & \text{wenn } l \text{ ungerade} \\ 1 & \text{wenn } l \text{ gerade und } m-k \text{ ungerade} \end{array} \right\} \quad (7a)$$

$$\{f_1\} = \sum_{g=g_{\min}}^l [2g, 0] \quad (8)$$

$$g_{\min} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{wenn } l \text{ gerade} \\ \frac{1}{2} & \text{wenn } l \text{ ungerade} \end{array} \right\} \quad (8a)$$

Wir wollen die Anwendung dieser Formeln an einigen Beispielen illustrieren:

1. Das Supermultiplett zur Symmetrie  $\{3, 1, 1\}$ :

Es ist  $l=2$ ,  $m=0$  und  $n=1$ . Der erste Term von Formel (6) ergibt

$$\sum_{g=\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} [2g, 0] + \sum_{g=\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} [2g+1, 1] = [1, 0] + [3, 0] + [2, 1].$$

Der zweite und dritte Term liefern keinen Beitrag. Man findet daher nach Satz 1 folgende Spin- und Isospinkombinationen:

$$\{3, 1, 1\} = (\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) + (\tfrac{3}{2}, \tfrac{3}{2}) + (\tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}) + (\tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}).$$

2. Das Supermultiplett zur Symmetrie  $\{8, 3, 3\}$ :

Es ist  $l=5$ ,  $m=0$ ,  $n=3$ . Der erste Term von Formel (6) ergibt

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^3 \sum_{g=0}^{4-j} [2g+j, j] = & [0, 0] + [2, 0] + [4, 0] + [6, 0] + [8, 0] \\ & + [1, 1] + [3, 1] + [5, 1] + [7, 1] \\ & + [2, 2] + [4, 2] + [6, 2] \\ & + [3, 3] + [5, 3]. \end{aligned}$$

Der zweite Term in Formel (6) liefert nur etwas, wenn

$$j=2 \quad k=0 \quad h=1: \sum_{g=0}^2 [2(g+1) + 0, 0] = [2, 0] + [4, 0] + [6, 0]$$

$$j=3 \quad k=1 \quad h=1: \sum_{g=0}^1 [2(g+1) + 1, 1] = [3, 1] + [5, 1].$$

Der dritte Term schließlich ergibt

$$-\sum_{r'=0}^1 \sum_{s'=0}^{r'} [2r', 2s'] = -[0, 0] - [2, 0] - [2, 2].$$

Nach Satz 1 ergibt sich also folgende Struktur für das Supermultipllett:

$$\begin{array}{l} \{8, 3, 3\} = (2, 2) + (3, 3) + (4, 4) \\ \quad + (1, 0) + (2, 1) + (3, 2) + (4, 3) \\ \quad + (0, 1) + (1, 2) + (2, 3) + (3, 4) \\ \quad + (3, 1) + (4, 2) \\ \quad + (1, 3) + (2, 4) \\ \quad + (0, 3) + (1, 4) \\ \quad + (3, 0) + (4, 1) \\ \quad + (1, 1) + (2, 2) + (3, 3) \\ \quad + (2, 1) + (3, 2) \\ \quad + (1, 2) + (2, 3) \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{1. und 3. Term} \\ \text{in Formel (6)} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \text{2. Term} \\ \text{in Formel (6)}. \end{array}$$

Dieses Beispiel läßt den Bau der Formel (6) durchsichtig werden; den Hauptbeitrag liefert der 1. Term, die übrigen sind gewissermaßen Korrekturterme. Die Glieder des 3. Terms heben sich stets gegen einige Glieder des ersten Terms weg. Der wesentliche Punkt in Formel (6) ist die serienweise Anordnung der einzelnen Glieder, welche besonders im 1. Term deutlich sichtbar wird. Dieser Serienstruktur ist es zu verdanken, daß die Auswertung der Sätze 1, 2 und 3 völlig elementar ist: Die Anordnung der Serien bewirkt, daß eine bestimmte Kombination  $(S, T)$  gerade so oft auftritt, wie ihr Gewicht  $N_{S,T}$  angibt. Man hat nur die Summation explizite hinzuschreiben und man benötigt insbesondere keinerlei gruppentheoretische Überlegungen.

### § 3. Beweis von Satz 2 und Satz 3

*Wir beweisen zunächst Satz 3.* Wir gehen hierzu von einem allgemeinen Theorem über die Reduktion von Darstellungen der  $n$ -dimensionalen unitären Gruppe auf Darstellungen der  $n$ -dimensionalen orthogonalen Gruppe aus\*. Auf die Darstellungen  $\{f_1 f_2\}$  der Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  zugeschnitten lautet dieses

$$\{\varphi\} = \sum_{\{\delta\}, [\eta]} \Gamma_{\delta\eta\varphi} [\eta]. \quad (9)$$

\* D. E. LITTLEWOOD<sup>14</sup>, S. 240, Theorem II.

<sup>14</sup> LITTLEWOOD, D. E.: The Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups, 2. Aufl. Oxford 1950.

Hierin stehen  $\{\varphi\}$ ,  $\{\delta\}$ ,  $[\eta]$  für  $\{f_1, f_2\}$ ,  $\{d_1, d_2\}$ ,  $[e_1, e_2]$ . Dabei ist

$$f_1 \geq f_2 \geq 0 \quad d_1 \geq d_2 \geq 0 \quad e_1 \geq e_2 \geq 0. \quad (9a)$$

Bei der Summation über  $\{\delta\}$  durchlaufen  $d_1$  und  $d_2$  unabhängig voneinander alle geraden Zahlen  $0, 2, 4, \dots$ , jedoch mit der Nebenbedingung  $d_1 \geq d_2$ . Der Koeffizient  $I_{\delta\eta\varphi}$  ist das Gewicht von  $\{\varphi\}$  in dem Produkt  $\{\delta\} \{\eta\}$

$$\{\delta\} \{\eta\} = \sum_{\{\varphi\}} I_{\delta\eta\varphi} \{\varphi\}. \quad (10)$$

Diese Multiplikation entspricht der Bildung der Kronecker-Produkts zweier irreduzibler Darstellungen der Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  ( $\mathfrak{U}_{4, \{d_1, d_2\}} \times \mathfrak{U}_{4, \{e_1, e_2\}}$ ) und seiner Zerlegung in irreduzible Darstellungen. Die allgemeine Multiplikationsregel hat LITTLEWOOD formuliert\*. Man erhält

$$\{d_1 d_2\} \{e_1 e_2\} = \sum_{r=0}^{\text{Min}(e_1-e_2, d_1-d_2)} \{d_1 + e_1 - r, d_2 + e_2 + r\} + \text{Restglieder} \quad (11).$$

Die Restglieder sind von der Form  $\{f_1, f_2, f_3\}$  und  $\{f_1, f_2, f_3, f_4\}$  und daher im Zusammenhang mit Formel (9) nicht von Interesse. Um die Koeffizienten  $I_{\delta\eta\varphi}$  zu bestimmen, fragen wir nun: Welche Bedingungen muß  $\{e_1, e_2\}$  bei gegebenem  $\{d_1, d_2\}$  erfüllen, damit auf der rechten Seite von (11) ein Summand  $\{f_1, f_2\}$  auftritt, damit also für ein geeignetes  $r$

$$f_1 = d_1 + e_1 - r \quad f_2 = d_2 + e_2 + r \quad (12)$$

gilt? Aus (11) und (12) erhält man

$$e_1 = f_1 + f_2 - d_1 - d_2 - e_2 \quad (13a)$$

$$\text{Max}(d_1 + e_2, e_1 + d_2) \leq f_1 \leq d_1 + e_1 \quad (13b)$$

$$d_2 + e_2 \leq f_2 \leq \text{Min}(d_2 + e_1, d_1 + e_2). \quad (13c)$$

Mit Hilfe von (13a) werden (13b) und (13c) zusammengefaßt zu

$$\text{Max}(0, f_2 - d_1) \leq e_2 \leq \text{Min}(e_1, f_1 - d_1, f_2 - d_2). \quad (14)$$

Das bedeutet: Bei gegebenem  $\{\delta\}$  und  $\{\varphi\}$  ist  $I_{\delta\eta\varphi} = 1$ , wenn  $e_1$  und  $e_2$  den Bedingungen (13a) und (14) genügen, in allen anderen Fällen ist  $I_{\delta\eta\varphi} = 0$ . Nach (12) und (9a) genügen  $d_1$  und  $d_2$  den Bedingungen

$$d_1 \leq f_1 \quad d_2 \leq f_2 \quad d_2 \leq d_1. \quad (15)$$

Berücksichtigt man, daß  $d_1$  und  $d_2$  gerade Zahlen sind, und setzt man  $d_1 = 2d'_1$ ,  $d_2 = 2d'_2$ , so kann man unter Benutzung des durch (6c) definierten Symbols (15) in folgender Form schreiben:

$$d'_1 \leq \left\langle \frac{f_1}{2} \right\rangle \quad d'_2 \leq \left\langle \frac{f_2}{2} \right\rangle \quad d'_2 \leq d'_1. \quad (16)$$

\* D. E. LITTLEWOOD<sup>14</sup>, Theorem V, S. 94.

Die Gl. (9) erhält damit folgende Form

$$\{\varphi\} = \sum_{d'_1=0}^{\left\langle \frac{f_1}{2} \right\rangle} \sum_{d'_2=0}^{\text{Min} \left( d'_1, \left\langle \frac{f_2}{2} \right\rangle \right)} \sum_{e_2=\text{Max} (0, f_2-d_1)}^{\text{Min} (e_1, f_1-d_1, f_2-d_2)} [f_1 + f_2 - d_1 - d_2 - e_2, e_2]. \quad (17)$$

Die Summation läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man zuerst über  $e_2$  summiert. Man überzeugt sich leicht, daß das System von Ungleichungen (13a), (14), (16) äquivalent ist mit

$$0 \leq e_2 \leq f_2 \quad (18a)$$

$$\left\langle \frac{f_2 - e_2 + 1}{2} \right\rangle \leq d'_1 \leq \left\langle \frac{f_1 - e_2}{2} \right\rangle \quad (18b)$$

$$0 \leq d'_2 \leq \left\langle \frac{f_2 - e_2}{2} \right\rangle. \quad (18c)$$

Aus (17) erhält man

$$\{\varphi\} = \sum_{e_2} \sum_{d'_2} \sum_{d'_1} [f_1 + f_2 - 2(d'_1 + d'_2) - e_2, e_2], \quad (19)$$

wobei die Summationsgrenzen durch (18) gegeben sind. Indem wir nun noch die neuen Größen

$$l = f_1 - f_2 \quad m = f_2 \quad (20a)$$

$$g = \frac{f_1 + f_2}{2} - e_2 - d'_1 - \left\langle \frac{f_2 - e_2}{2} \right\rangle \quad (20b)$$

$$h = \left\langle \frac{f_2 - e_2}{2} \right\rangle - d'_2 \quad (20c)$$

$$k = e_2 \quad (20d)$$

eingeführen, vereinfacht sich (19) zu

$$\{f_1, f_2\} = \sum_{k=0}^m \sum_{h=0}^{\left\langle \frac{m-k}{2} \right\rangle} \sum_{g=g_{\min}}^{\frac{l}{2}} [2(g+h) + k, k], \quad (21)$$

wobei  $g_{\min}$  gegeben ist durch

$$g_{\min} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{wenn } l \text{ gerade und } m-k \text{ gerade} \\ \frac{1}{2} & \text{wenn } l \text{ ungerade} \\ 1 & \text{wenn } l \text{ gerade und } m-k \text{ ungerade.} \end{array} \right\} \quad (21a)$$

Damit ist Satz 3 bewiesen.

Zum Beweis von Satz 2 benutzt man zweckmäßig die Formel (30) von RACA<sup>7</sup>. Diese lautet in der hier verwendeten Bezeichnungsweise

$$\{f_1 f_2 f_3 f_4\} = \{f_1 - f_3\} \{f_2 - f_4\} - \{f_1 - f_4 + 1\} \{f_2 - f_3 - 1\} - \{f_1 - f_2 - 1\} \{f_3 - f_4 - 1\}. \quad (22)$$

Diese Zerlegungsformel für die Darstellung  $\mathfrak{U}_{4, \{f_1 f_2 f_3 f_4\}}$  der Gruppe  $\mathfrak{U}_4$  gilt wohlgermerkt nur, wenn man sich auf die Betrachtung der orthogonalen Untergruppe beschränkt. Mit Hilfe der Littlewoodschen Multiplikationsregel\* formt man (22) leicht um in

$$\{f_1 f_2 f_3 f_4\} = \{l+m+n, m\} + \left. \sum_{j=1}^{\text{Min}(l, n)} (\{l+m+n-j, m+j\} - \{l+n-1-j, j-1\}) \right\} \quad (23)$$

wobei

$$l = f_1 - f_2 \quad m = f_2 - f_3 \quad n = f_3 - f_4. \quad (23a)$$

Indem man (21) in (23) einsetzt und die sich gegenseitig heraushebenden Summanden entfernt, erhält man das Resultat von Satz 2.

Der Verfasser schuldet Herrn Professor H. STEINWEDEL Dank für einige Diskussionen zu diesem Thema. Das Manuskript der Arbeit wurde angefertigt, während der Verfasser Stipendiat der National Academy of Sciences, Washington D.C., und Gast des Lawrence Radiation Laboratory der University of California, Berkeley, war. Er möchte auch diesen Institutionen für ihre Unterstützung und Gastfreundschaft danken.

\* D. E. LITTLEWOOD<sup>14</sup>, Theorem V, S. 94.

Aus dem Institut für technische Physik  
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

## Die Exoelektronenemission von Germanium

Von

RADKO SEIDL

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. September 1959)

Es wurden orientierende Versuche über den Exoemissionsverlauf im Temperaturbereich 20 bis 260° C und über die Lage der Haftzentren im Innern des Germaniums durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Haftzentren im Inneren des Germaniums liegen. Das Entstehen der Emission hängt wahrscheinlich mit den Spannungen im Kristallgitter zusammen.

### 1. Einleitung

Die Exoelektronenemission ist trotz der zahlreichen diesem Thema gewidmeten Arbeiten immer noch eine Erscheinung, welche nicht befriedigend geklärt ist. Es scheint, daß die heutige Ansicht, die sich auf die Analogie mit der Lumineszenz stützt<sup>1,2</sup>, nur für die typischen Ionenkristalle zulässig ist, wogegen sie bei Stoffen mit anderer Kristallbindung auf große Schwierigkeiten stößt<sup>3,4</sup>. Es ist darum wertvoll, die Exoelektronenemission von Stoffen mit homöopolarer Kristallbindung, wie z.B. von Germanium, zu studieren. Dieses Studium kann dabei auch weitere Erkenntnisse über diesen schon verhältnismäßig gut erforschten Halbleiter gewähren.

Mit der Exoelektronenemission von Germanium haben sich schon BOHUN<sup>5</sup> und SEEGER<sup>6,7</sup> beschäftigt. Die Ergebnisse ihrer Messungen stehen aber in gegenseitigem Widerspruch. Trotzdem sind die Autoren vorläufig zu demselben Schluß gekommen, nämlich daß die Exoelektronenemission von Germanium aus dem Oberflächenoxyd stammt.

Es war das Ziel unserer Arbeit, in einer Reihe von orientierenden Versuchen Informationen über die Grundeigenschaften der Exoelektronenemission von Germanium zu sammeln.

<sup>1</sup> HANLE, W.: Acta phys. Austriaca **10**, 339 (1957).

<sup>2</sup> BOHUN, A.: Acta phys. Austriaca **10**, 353 (1957).

<sup>3</sup> MENOLD, R.: Naturwiss. **46**, 138 (1959).

<sup>4</sup> SEIDL, R.: Naturwiss. **46**, 573 (1959).

<sup>5</sup> BOHUN, A.: Czech. J. Phys. **6**, 197 (1956).

<sup>6</sup> SEEGER, K.: Acta phys. Austriaca **10**, 448 (1957).

<sup>7</sup> SEEGER, K.: Z. Physik **149**, 453 (1957).

## 2. Apparatur und Versuchsbedingungen

Der Emissionsstrom wurde mittels eines zylindrischen Geiger-Müller-Zählrohrs bei linearem Temperaturanstieg des Germaniums (etwa  $15^\circ \text{C/min}$ ) gemessen. Die Germaniumprobe war außerhalb des Zählrohrsystems angebracht. Die Details der Versuchsapparatur wurden in einer von unseren früheren Arbeiten beschrieben<sup>8</sup>. Die Gasfüllung der Apparatur setzte sich aus 10 Torr Äthylen und 30 Torr Argon oder aus 10 Torr Stickstoff und 30 Torr Argon zusammen. Die Untersuchung wurde im Temperaturbereich von 20 bis  $260^\circ \text{C}$  durchgeführt.

Die Proben waren Tafelchen, die aus Einkristallen von n-Typ-Germanium ausgeschnitten und fein geschliffen worden waren. Der spezifische Widerstand des Germaniums war größenordnungsmäßig  $10 \Omega \text{cm}$ . Vor dem Versuch wurden die Tafelchen in einer Mischung von  $2 \text{HNO}_3 + 1 \text{HF}$  geätzt und dann mit destilliertem Wasser, fallweise außerdem auch mit Äthylalkohol, abgespült.

Die Besetzung der Haftzentren mit Elektronen wurde entweder mittels Röntgenbestrahlung von 30 min Dauer in Luft durchgeführt (mit einer Röntgenröhre mit Kupferanode bei 40 kV und 25 mA) oder mittels einer Gleichstromentladung in verdünntem Argon (Probe als Anode), oder mittels einer Wechselstromentladung direkt in einer von den oben genannten Gasfüllungen.

Die gemessenen Größen, nämlich die Temperatur und der Emissionsstrom, wurden mit einer vollautomatischen Apparatur registriert, welche STŘELKA<sup>9</sup> beschrieben hat.

## 3. Versuche und Versuchsergebnisse

a) **Grundlegender Verlauf der Emission.** In dem untersuchten Temperaturbereich setzt sich der Emissionsverlauf aus zwei Systemen von Emissionsstrommaxima zusammen. Das erste System ( $S_{100}$ ), dessen Hauptmaximum  $M_{130}$  bei etwa  $130^\circ \text{C}$  liegt, befindet sich im Intervall von 20 bis  $150^\circ \text{C}$ . Das zweite System ( $S_{200}$ ), mit dem Hauptmaximum  $M_{210}$  bei etwa  $210^\circ \text{C}$ , befindet sich im Intervall 150 bis  $250^\circ \text{C}$ . Neben diesen Systemen greift in den untersuchten Temperaturbereich noch ein weiteres, sehr ausgeprägtes System ein, dessen Hauptmaximum über  $300^\circ \text{C}$  liegt. Dieses System wurde nicht von uns untersucht. Die Temperaturangaben sind nicht ganz genau, denn es wurde nicht die Korrektur der Temperaturdifferenz zwischen der gemessenen Temperatur des elektrischen Heizofens und der Temperatur der emittierenden

<sup>8</sup> SEIDL, R.: Acta phys. Austriaca **10**, 402 (1957).

<sup>9</sup> STŘELKA, V.: Čs. čas. fys. **9**, 515 (1959).

Oberfläche durchgeführt. Wie aber aus den Messungen hervorgeht, überschreitet diese Differenz einige °C nicht. Die Temperaturangaben dienen also nur zur vorläufigen Information. In der Fig. 1 wird ein typischer Emissionsverlauf gezeigt. Die Nebenmaxima der einzelnen Systeme, welche mindestens zum Teil als Feinstruktur des jeweiligen

Hauptmaximums angesehen werden können, sind von Fall zu Fall verschieden ausgeprägt. Die Ursache ist uns noch nicht ganz klar.

Die Reproduzierbarkeit des Emissionsverlaufs ist auf ein und derselben emittierenden Oberfläche verhältnismäßig gut. Wir haben den maximalen Emissionsstrom mit der Toleranz  $\pm 5\%$  und die Lage des Maximums mit der Toleranz  $\pm 3^\circ\text{C}$  reproduziert. Bei dem Übergang zu einer anderen Oberfläche der Probe ist die Reproduzierbarkeit viel schlechter, was aber durch die Änderung der Emissionseigenschaften der Oberfläche, wie wir weiter zeigen werden, verursacht wird.

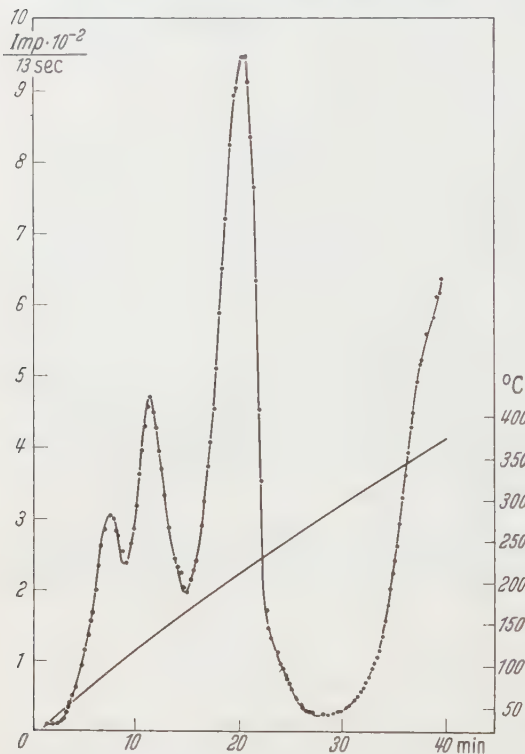


Fig. 1. Typischer Verlauf der Exoelektronenemission von *n*-Typ-Germanium nach Röntgenbestrahlung

b) **Abhängigkeit von der Erregungsart.** Die Systeme der Maxima verhalten sich quantitativ verschieden gegenüber verschiedenen Arten der Erregung. Nach der Röntgenbestrahlung haben wir bei unseren Bedingungen das Verhältnis der Maximalströme des  $M_{210}$ -Maximums und des  $M_{130}$ -Maximums  $J_{210}/J_{130}$  stets größer als nach dem Elektronenbombardement gefunden. Die anderen Maxima des betreffenden Systems verhalten sich im Ganzen ähnlich wie sein Hauptmaximum, können aber gegenseitig relativ verschieden ausgeprägt sein.

Die Fig. 2 zeigt zum Vergleich die Messungen nach verschiedener Erregung.

c) **Verteilung der Haftzentren in dem Germanium.** Wir haben uns die Frage gestellt, ob die Haftzentren an der Oberfläche oder im Volumen des Germaniums liegen. Zu diesem Zwecke haben wir die Probe zuerst durch Röntgenbestrahlung erregt, dann die durch Wägen kontrollierte Schicht weggeätzt und erst dann die Messung durchgeführt. Das Wegätzen einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von etwa  $1 \cdot 10^5$  bis  $2 \cdot 10^5$  Å verursachte nicht das Verschwinden der Emission. Die Emission

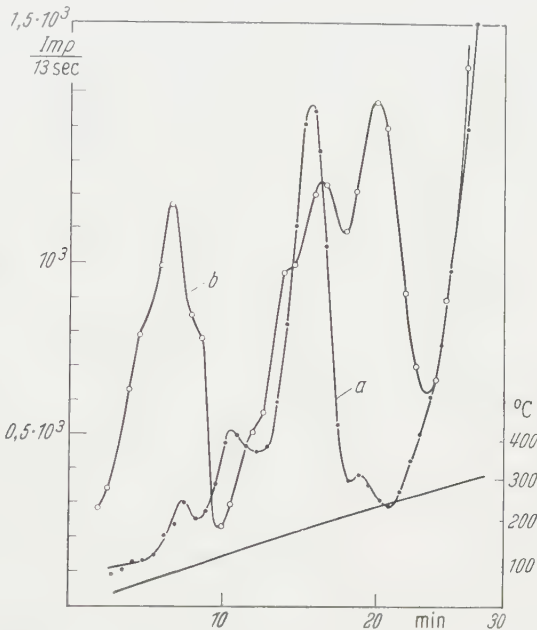


Fig. 2. Emissionsverlauf nach verschiedener Erregung. Kurve *a* nach Röntgenbestrahlung, Kurve *b* nach Elektronenbombardement. Beide Messungen wurden an derselben Oberfläche durchgeführt

war zwar kleiner als von der ursprünglichen Oberfläche, was aber teilweise durch die Absorption von Röntgenstrahlen in der weggeätzten Oberflächenschicht, teilweise durch die Verkleinerung der Emissionsfähigkeit der neuen Oberfläche relativ zu der alten, verursacht wurde. Das wurde durch eine neue Erregung ohne Ätzen bewiesen. Die Verkleinerung der Emissionsströme wurde im System  $S_{100}$  größer als im System  $S_{200}$  gefunden. Derselbe Versuch wurde auch nach der Erregung durch Elektronenbombardement durchgeführt. Dabei hat sich aus dem Verschwinden der Emission gezeigt, daß die erregte Schicht dünner als  $10^5$  Å ist (s. Fig. 3).

Diese Erkenntnisse wurden noch durch die Untersuchung des Einflusses der Rekombination von positiven Ionen auf der Oberfläche des erregten Germaniums ergänzt. Dazu wurden positive Stickstoffionen

aus der Glimmentladung benützt. Es hat sich gezeigt, daß dieser Prozeß eine starke Verkleinerung der Emissionsströme im System  $S_{100}$ , dagegen nur eine vernachlässigbare Verkleinerung der Emissionsströme im System  $S_{200}$  verursacht (s. Fig. 4).

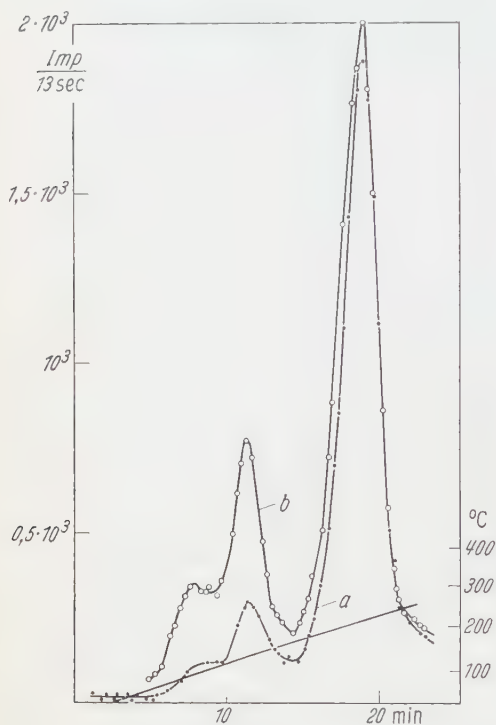


Fig. 3

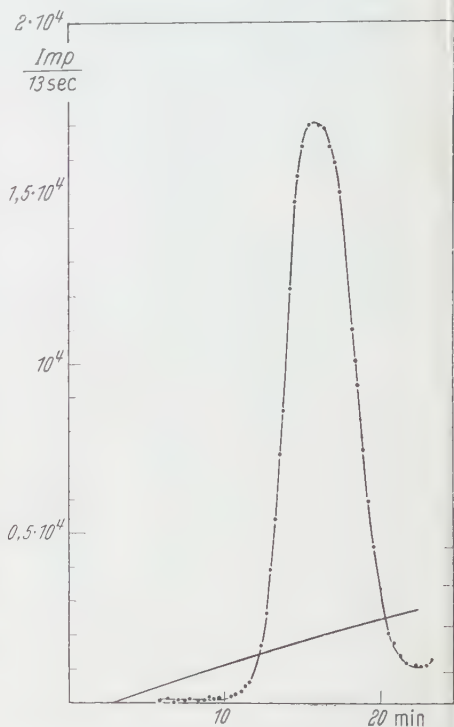


Fig. 4

Fig. 3. Emissionsverlauf nach der Erregung durch Röntgenbestrahlung und nachträgliche Ätzung. Kurve *a*: Nach der Erregung wurde eine etwa  $10^6$  Å dicke Oberflächenschicht weggeätzt und dann gemessen. Kurve *b*: Eine Messung zur Kontrolle der Emissionsfähigkeit derselben Oberfläche. Diese wurde neu erregt und ohne Ätzung gemessen.

Fig. 4. Einfluß der Deionisation der positiven Stickstoffionen. Die Probe wurde durch Röntgenbestrahlung erregt, dann mit den positiven Ionen bombardiert und erst dann gemessen.

d) Bedingungen für das Entstehen der Emission. Es wurde weiter geprüft, wie sind die Haftzentren im ganzen Volumen des Germaniums verteilt. Dazu wurde fortschreitend der Zyklus Ätzung-Erregung-Messung mit derselben Probe wiederholt (s. Fig. 5). Die Emissionsströme verkleinern sich zuerst langsam, und erst nach dem Wegätzen einer kritischen Dicke, die für die Maxima aus  $S_{100}$  kleiner und für die Maxima aus  $S_{200}$  größer ist, verkleinern sich die betreffenden Maxima rasch. So wurden endlich die Oberflächen gewonnen, von denen wir nach beliebiger Erregung nur eine sehr schwache Emission erhielten.

Die Kontrolle der Probenoberflächen mit dem metallographischen Mikroskop hat gezeigt, daß sich auf den stark emittierenden Proben ein verhältnismäßig tiefes Relief befindet, das wahrscheinlich infolge der Spannungen im Kristallgitter, welche durch das Schleifen verursacht wurden, bei der Ätzung entwickelt wurde. Nach der wiederholten Ätzung wurde das Relief flacher und flacher, bis es endlich auf den schwach emittierenden Oberflächen verschwunden war. Auf den Oberflächen konnten schon nach der ersten Ätzung keine Spuren des Schleifmaterial mehr festgestellt werden, so daß die Emission nicht aus dem Schleifmaterial stammen kann.

#### 4. Diskussion

Auf Grund unserer Erkenntnisse können wir auf die alte Frage, die schon von BOHUN [l. c.] und SEEGER [l. c.] gestellt wurde, nämlich ob die Exoelektronenemission auch aus dem Germaniumvolumen oder nur aus der Oxydschicht stammt, eine neue Antwort geben. Unsere Ätzversuche zeigen nämlich zweifellos, daß die Haftstellen-Elektronen auch im Inneren des Ge sitzen. Die Oberflächenoxydschicht, welche bei unseren Bedingungen etwa 10 bis 20 Å dick sein kann, wurde bei jeder Ätzung vollständig weggeätzt, da die Dicke der nach der Erregung weggeätzten Schichten um etwa 4 Größenordnungen größer als die der Oxydschicht war.

Daraus folgt aber unmittelbar, daß die üblichen Vorstellungen über den Mechanismus der Exoelektronenemission nicht auf den Fall des Germaniums übertragen werden können, denn nach diesen entsprechen die Aktivierungsenergien der einzelnen Maxima dem energetischen Abstand zwischen dem betreffenden Haftzentrum und der unteren Kante des Leitungsbandes. Das würde aber bedeuten, daß die Haftzentren im energetischen Bereich des etwa 0,76 eV breiten verbotenen Bandes des Ge liegen müßten und daß danach die Aktivierungsenergien aller Maxima nicht 0,76 eV überschreiten könnten. Es wäre weiter unklar, warum man die Erregung z. B. durch Röntgenbestrahlung durchführen muß und warum dazu nicht die thermische Energie ausreicht (vgl. auch<sup>3,4</sup>). Man muß also voraussetzen, daß die Haftzentren in den gestörten Teilen des Germaniumgitters liegen, wo das Bändermodell seine

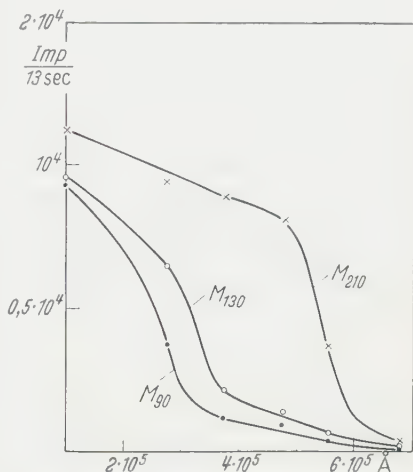


Fig. 5. Abhängigkeit der Höhe der Maxima von der Dicke der von der ursprünglichen Oberfläche weggeätzten Schicht

Gültigkeit verliert. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse unserer Beobachtung mit dem metallographischen Mikroskop.

Weiter haben unsere Versuche gezeigt, daß die verschiedenen Haftzentren, welche den einzelnen Maxima angehören, in verschiedenen Schichtdicken von der ursprünglichen Oberfläche der Probe liegen. Die die Haftzentren enthaltende Schichtdicke ist größer für solche Haftzentren, welche den Maxima bei der höheren Temperatur entsprechen, als für jene, welche den Maxima bei der niedrigeren Temperatur angehören. Das wird nicht nur durch die Änderungen bei wiederholter Ätzung, sondern auch durch den Einfluß der Rekombination der positiven Ionen bewiesen. Dem entsprechen auch die quantitativen Unterschiede in der Emission nach der Erregung mit den Röntgenstrahlen und nach dem Elektronenbombardement, da diese zwei Erregungsarten sehr verschiedene Eindringungstiefen ausweisen. Nach dem Elektronenbombardement erregen sich überwiegend die Haftzentren, die nahe bei der Oberfläche liegen, also die des  $S_{100}$ -Systems. Auf Grund der diskutierten Tatsachen kann man auch die beschränkte Reproduzierbarkeit der Emissionsfähigkeit von verschiedenen Probenoberflächen erklären. Es gelingt nämlich sehr schwer, die Gitterspannungen quantitativ zu reproduzieren.

Für das Altern von *Halbleiterbestandteilen* können wir vorläufig folgende Schlüsse ziehen: Weil keine spontane Besetzung der Haftzentren mit Elektronen festgestellt wurde, können die Haftzentren wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Volumeneigenschaften des Germanium-einkristalls von demselben Typus haben, ausgenommen, wenn in ihm starke elektrische Felder entstehen, wie es z. B. im Bereich eines *p-n*-Übergangs der Fall ist. In diesem Fall könnte in der bis etwa  $5 \cdot 10^5$  Å dicken Oberflächenschicht eine negative Raumladung entstehen, welche dann störend wirken könnte.

Endlich kann man auf Grund unserer Erkenntnisse über die Ursache der verschiedenen Messungsergebnisse von BOHUN und SEEGER den Schluß ziehen, daß diese wahrscheinlich durch verschiedene Vorbehandlung der Proben bedingt wurden. Die Emission, die von BOHUN gemessen wurde, kann man nicht als bloße Chemoemission deuten.

### Zusammenfassung

Wir haben eine Reihe von orientierenden Messungen der Exoelektronenemission vom Germanium durchgeführt und festgestellt:

1. Im Temperaturbereich 20 bis 260° C existieren zwei Systeme von Maxima des Exoelektronenemissionsstromes, von denen mindestens das System  $S_{200}$  den Haftzentren im Volumen des Germaniums entspricht.

2. Das System  $S_{100}$  entspricht den Haftzentren, die nur in der dünnen Oberflächenschicht liegen.

3. Es gibt mindestens zwei Bedingungen für die Entstehung der Exoelektronenemission: a) die Existenz von mit Elektronen besetzten Haftzentren, b) die Existenz von Gitterstörungen, die groß gegen die Ausdehnung eines Atoms sind, wie z.B. Dislokationen oder Spannungen im Kristallgitter.

4. Die Rekombination der positiven Stickstoffionen an der Oberfläche des erregten Germaniums verursacht in der Oberflächenschicht das Entleeren der mit Elektronen besetzten Haftzentren.

5. Der Einfluß der Ätzung liegt darin, daß man hierdurch Oberflächen mit verschiedenen Emissionsfähigkeiten entdeckt (vgl. unter 3.).

6. Die zur Zeit üblichen Vorstellungen über den Mechanismus der Exoelektronenemission kann man nicht auf den Fall des Germaniums und auch nicht auf andere Kristalle mit starkem Anteil der kovalenten Bindung übertragen. Es wird wahrscheinlich notwendig sein, diese Vorstellungen auch im Falle der typisch ionischen Kristalle erneut nachzuprüfen.

Weitere, insbesondere quantitative Versuche sind im Gange.

Zum Schluß habe ich die angenehme Pflicht, den Herren Dr. Z. TROUSIL und Ing. A. HRUBÝ für das Überlassen der Germaniumeinkristalle und manche wertvollen Diskussionen zu danken.

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik  
der Universität Tübingen

## **Energieverteilung von Elektronen, die durch Ionen und Elektronen in Durchstrahlung an dünnen Folien ausgelöst werden**

Von  
W. DIETRICH und H. SEILER

Mit 11 Figuren im Text  
(Eingegangen am 4. September 1959)

Mit dem elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysator (Auflösungsgrenze  $< 0,1 \text{ eV}$ ) wurde die Energieverteilung von Elektronen gemessen, die an der Rückseite dünner Ni-, Ag-, Al-, C- und KCl-Bildwandlerfolien durch Lithium-Ionen von  $57 \text{ keV}$  und Elektronen von  $5 \text{ keV}$  ausgelöst wurden.

Die Energieverteilung der Elektronen erweist sich als materialabhängig. Außerdem ist sie bei Auslösung durch Elektronen stets breiter als bei Auslösung durch Ionen. KCl hat die schmalste Verteilung (Halbwertsbreite  $1,8 \text{ eV}$  für Ionen und  $2,7 \text{ eV}$  für Elektronen), Ni die breiteste (Halbwertsbreite  $3,7 \text{ eV}$  für Ionen und  $4,3 \text{ eV}$  für Elektronen). Während der Bestrahlung wächst auf den Folien ein Niederschlag auf, der bei langer Bestrahlungsdauer bewirkt, daß die Energieverteilung an KCl breiter, an Ni schmaler wird.

Die monochromatisierende Wirkung der Aperturblende im Brennpunkt des Immersionsobjektives wird in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser gezeigt. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung an Ni verringert sich von  $3,7 \text{ eV}$  (ohne Blende) auf  $0,45 \text{ eV}$  ( $30 \mu$ -Blende).

### **I. Einleitung**

Zur Bilderzeugung in elektronenoptischen Durchstrahlungsbildwandlern<sup>1</sup> bzw. Bildwandermikroskopen<sup>2,3</sup> benutzt man Elektronen, die an der Rückseite dünner Folien bei deren Durchstrahlung mit Ionen-, Elektronen-, UV- oder Röntgen-Strahlen ausgelöst werden. Die genaue Kenntnis der Energieverteilung dieser Elektronen ist von allgemeiner physikalischer Bedeutung und wesentlich für die Beurteilung des erreichbaren Auflösungsvermögens der genannten Geräte.

Während über die Energieverteilung der an der Vorderseite eines kompakten Materials ausgelösten Elektronen eine Reihe von Ergebnissen vorliegt<sup>4,7</sup>, sind bis jetzt nur wenige Messungen über die Energieverteilung

<sup>1</sup> HUBIG, W.: Optik **15**, 538 (1958).

<sup>2</sup> HUANG, L. Y.: Z. Physik **149**, 225 (1957).

<sup>3</sup> MÖLLENSTEDT, G., H. SEILER u. G. JÜNGER: Z. Physik **150**, 16 (1958).

<sup>4</sup> Vgl. MC. KAY, G.: Adv. Electronics **1**, 83 (1948).

<sup>5</sup> Vgl. BRUINING, H.: Physics and Application of Secondary Electron Emission. London 1954.

<sup>6</sup> MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: Z. Naturforsch. **8a**, 79 (1953).

<sup>7</sup> PRADAL, F., et R. SIMON: C. R. Acad. Sci., Paris **247**, 438 (1958).

lung der an der Rückseite dünner Folien ausgelösten Elektronen bekannt. G. SCHNEIDER<sup>8</sup> hat dünne Metallfolien mit Wasserstoff-Kanalstrahlen durchstrahlt und die Geschwindigkeitsverteilung der an der Folienrückseite ausgelösten Elektronen gemessen. Die gefundenen Verteilungen zeigen Halbwertsbreiten von mehreren 10 eV. Den Messungen sind aber die langsamen Elektronen entgangen, da sie mit der Versuchsanordnung nicht registriert werden konnten.

Für Sekundärelektronen, die bei der Elektronendurchstrahlung von Metallschichten ausgelöst wurden, fand A. BECKER<sup>9</sup> als wahrscheinlichste Energie 2 eV. An Gold- und Aluminiumfolien bestimmte H. BUSCH<sup>10</sup> mit der Gegenfeldanordnung die Energieverteilung der Sekundärelektronen, die bei Durchstrahlung dünner Schichten mit Elektronen von 50 bis 70 keV ausgelöst wurden. Aus den Stromregistrierungen errechnete er Energieverteilungen an Gold und Aluminium, deren Maxima ebenfalls bei etwa 2 eV liegen. Bei Durchstrahlung von KCl-Verstärkerfolien fand E. J. STERNGLASS<sup>11,12</sup>, daß 90% der Sekundärelektronen eine Energie unter 6 eV besitzen. L. Y. HUANG<sup>2</sup> bestimmte an gleich hergestellten KCl-Folien mit dem elektrostatischen Analysator<sup>13</sup> die Energieverteilung der bei dem Bildwandler-Mikroskop durch Röntgenstrahlen mittelbar über Photoelektronen ausgelösten Sekundärelektronen. Es ergab sich eine wahrscheinlichste Energie von etwa 1 eV und eine Halbwertsbreite von 3,5 eV. Aus den oben erwähnten Messungen konnte jedoch infolge der geringen Energieauflösung der Geräte wenig über die Form der Energieverteilungskurven entnommen werden.

Wir benutzten zur Messung den im Kaustik-Strahlengang arbeitenden, verbesserten elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysator<sup>14</sup>, dessen Auflösungsgrenze bei 0,1 eV liegt. Damit untersuchten wir zunächst die Energieverteilungen von Elektronen, die durch Ionen von 50 bis 70 keV in Durchstrahlung dünner Schichten verschiedenen Materials ausgelöst wurden. Ferner wurden mit der gleichen Anordnung und an den gleichen Folien die Energieverteilungen der durch Elektronen von 5 bis 30 keV ausgelösten Sekundärelektronen bestimmt. Die mit gleicher Auflösung registrierten Energiespektren konnten daher exakt miteinander verglichen werden. Ferner ermöglichte es die Meßanordnung, die monochromatisierende Wirkung der Aperturblende in der Brennebene des Immersionsobjektives zu bestimmen.

<sup>8</sup> SCHNEIDER, G.: Ann. Phys. **11**, 357 (1931).

<sup>9</sup> BECKER, A.: Ann. Phys. **84**, 779 (1927).

<sup>10</sup> BUSCH, H.: Ann. Univ. Saarl. **4** (1953).

<sup>11</sup> STERNGLASS, E. J.: Rev. Sci. Instrum. **26**, 1202 (1955).

<sup>12</sup> STERNGLASS, E. J., u. M. M. WACHTEL: NS.— **3**, 29 (1956).

<sup>13</sup> MÖLLENSTEDT, G.: Optik **5**, 499 (1949).

<sup>14</sup> DIETRICH, W.: Z. Physik **151**, 519 (1958).

## II. Apparatur und Meßmethode

Die Fig. 1 stellt den Versuchsaufbau dar. Über dem elektrostatischen Analysator<sup>14</sup> befindet sich das Bildwandler-Mikroskop<sup>3</sup>. Im Bildwandler-Mikroskop durchsetzen Ionen oder Elektronen die Bildwandler-Folie und lösen an deren Unterseite Elektronen aus. Diese werden im Immersionsobjektiv beschleunigt und durch den Überkreuzungspunkt geführt, der als Punktquelle für den Analysator dient. Der Analysator

erzeugt auf dem Leuchtschirm bzw. der Photoplatte das Energiespektrum hoher Auflösung.

Für die Messungen an Sekundärelektronen wird die an positiver Hochspannung von 32 bis 50 kV liegende Lithiumquelle durch eine Glühkathode ersetzt, deren negatives Potential 30 bis 50 kV beträgt. Die Bildwandlerfolie, welche die Kathode des Immersionsobjektives bildet, liegt auf  $-25$  kV. Mit einer Zusatzspannung von etwa 300 V an der Steuerelektrode des Immersionsobjektives wird das Bild der Folie auf die Ebene des Analysatorspaltes scharfgestellt.

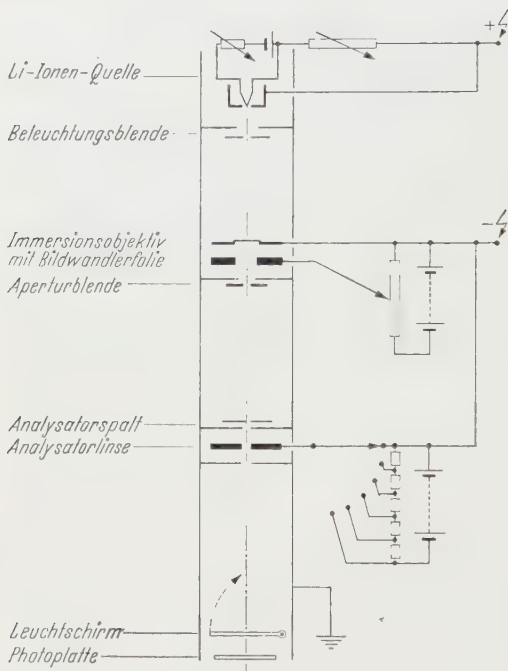


Fig. 1. Versuchsaufbau

Analysatorlinse und Immersionsobjektiv werden im allgemeinen mit gleichem Potential betrieben. Zur Festlegung des eV-Maßstabes auf der Photoplatte können zwischen Analysatorlinse und Immersionsobjektiv definierte Spannungsstufen von wenigen Volt zugeschaltet und so Energiespektren nebeneinander gedruckt werden. Da die Dispersion der Analysatorlinse über dem benutzten Energiebereich konstant ist<sup>14</sup>, haben die mit gleichen eV-Stufen nebeneinander gedruckten Spektren den gleichen Abstand.

Durch die Verwendung der Photoplatte konnten infolge ihrer integrierenden Wirkung auch Spektren geringer Intensität bei Belichtungszeiten von wenigen Minuten aufgenommen werden. Außerdem können,

wie später gezeigt, die Anfangspunkte und damit die Nullenergien verschiedener Spektren in einfacher Weise einander zugeordnet werden.

Zur Festlegung des Intensitätsmaßstabes wurde ein Energiespektrum mehrmals mit verschiedenen Belichtungszeiten gedruckt und dann photometriert. Dadurch wurde zweifach kontrolliert, daß man im linearen Bereich der Schwärzungskurve arbeitet: a) Die Maxima der Photometerkurven mußten sich wie die Belichtungszeiten verhalten. b) Die relativen Breiten des gleichen, mit verschiedener Belichtungszeit aufgenommenen Spektrums mußten gleich sein.

An die Stelle des Überkreuzungspunktes konnten Blenden mit verschiedenen Durchmessern gebracht werden. Wie aus der Form der mit und ohne Blende registrierten Spektren hervorgeht, ist der Überkreuzungspunkt auch ohne Blende als Punktquelle für den Analysator fein genug, um dessen Hochauflösung zu gewährleisten.

### III. Messungen an Folien verschiedenen Materials

K. H. GEYER<sup>15</sup> beobachtete, daß sich die Energieverteilung von Sekundärelektronen beim Aufdampfen von NaCl- und MgF<sub>2</sub>-Schichten auf eine Nickelunterlage ändert. Ebenso stellte E. J. STERNGLASS<sup>11</sup> bei Durchstrahlung dünner Goldfolien mit Elektronen fest, daß die Energieverteilung der Sekundärelektronen durch Aufdampfen von KCl schmaler wird. F. PRADAL und R. SIMON<sup>7</sup> beschossen verschiedene Metalle mit Argon-Ionen und fanden bei den ausgelösten Elektronen eine Materialabhängigkeit der Energieverteilung.

In den vorliegenden Versuchen sollten die Energieverteilungen der Elektronen bestimmt werden, die durch Lithium-Ionen und Elektronen an der Rückseite von verschiedenen Bildwandler-Folien ausgelöst werden.

Durch Aufdampfen wurden folgende Folien hergestellt:

1. Ag: 500 Å Silber auf Kollodiumunterlage
2. Ni: 500 Å Nickel auf Koll.
3. Al: 300 Å Aluminium auf 200 Å Silber auf Koll.
4. C: Einige 100 Å Kohlenstoff nach BRADLEY<sup>16</sup> auf 200 Å Silber auf Koll.
5. KCl: Etwa 500 Å KCl auf 200 Å Silber auf Koll.

Bei den Al-Folien wurde eine Ag-Unterlage benutzt, da man beim direkten Aufdampfen von Al auf Kollodium keine planen Folien erhält. Da die Reichweite der Elektronen, die in Metallen ausgelöst werden,

<sup>15</sup> GEYER, K. H.: Ann. Phys. **41**, 117 (1942).

<sup>16</sup> BRADLEY, D. E.: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954).

nach E. J. STERNGLASS und M. M. WACHTEL<sup>17</sup> nur wenige Atomlagen beträgt, dürfte die Energieverteilung der Elektronen aus der Al-Folie nicht durch die Ag-Unterlage verfälscht werden. Dagegen kann bei den C- und KCl-Folien die Unterlage die Energieverteilung beeinflussen. Für KCl haben E. J. STERNGLASS und M. M. WACHTEL<sup>12</sup> gezeigt, daß infolge der großen Reichweite der Elektronen dieser Einfluß vorhanden ist.

*Auslösung durch Ionen.* An den verschiedenen Folien wurden die Elektronen durch Lithium-Ionen von 57 kV ausgelöst (Ionenquelle + 32 kV, Bildwandlerfolie - 25 kV). Bei den Messungen zeigte sich,

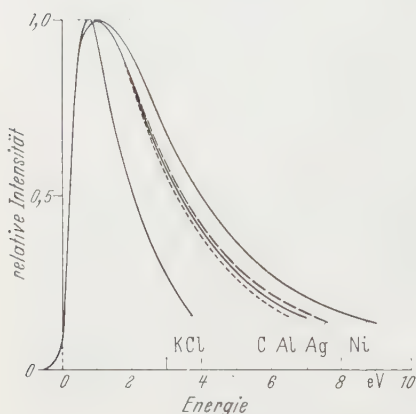


Fig. 2. Energieverteilung von Elektronen, die an KCl, C, Al, Ag und Ni durch Lithium-Ionen von 57 keV in Durchstrahlung ausgelöst werden

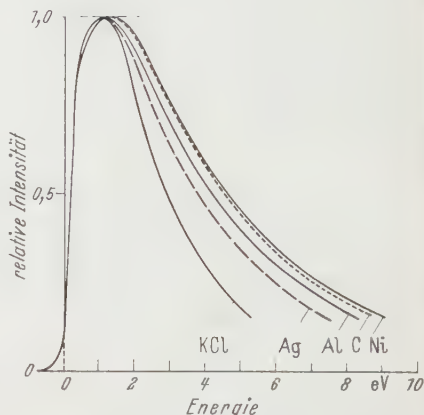


Fig. 3. Energieverteilung von Elektronen, die an KCl, C, Al, Ag und Ni durch Primärelektronen von 5 keV in Durchstrahlung ausgelöst werden

daß eine Änderung der Ionen-Energie von 45 auf 75 keV im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Energieverteilung hat. Um eine mögliche Änderung der Energieverteilung durch längere Bestrahlung gering zu halten, wurden zunächst nur Energiespektren an Folien ausgewertet, die höchstens einige Minuten bestrahlt waren.

Fig. 2 zeigt die auf gleiche Höhe normierten Energieverteilungen der Elektronen, die an KCl, C, Al, Ag und Ni ausgelöst wurden. Aus den Kurven ersieht man, daß die Breite der Energieverteilungen vom Material an der Unterseite der Folie abhängt. KCl hat die schmalste, Ni die breiteste Verteilung. Die Verteilungen von C, Al und Ag fallen praktisch zusammen.

Während bei allen übrigen Materialien die Meßergebnisse, die an verschiedenen Folien gleichen Materials gefunden wurden, nur wenig streuten, wurden an KCl, bei dem oft Aufladungserscheinungen auftraten, neben den schmalen Verteilungen zuweilen breitere gemessen.

<sup>17</sup> STERNGLASS, E. J., and M. M. WACHTEL: Phys. Rev. **99**, 646 (1955).

*Auslösung durch Elektronen.* An den gleichen Folien wurden auch die Energieverteilungen der durch Primärelektronen ausgelösten Elektronen gemessen. Die Folien wurden mit Primärelektronen von 5 keV durchstrahlt (Kathode:  $-30$  kV, Folie:  $-25$  kV). Eine Änderung der Primärelektronen-Energie von 5 auf 30 keV hat im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Energieverteilung der Sekundärelektronen. Die Primärelektronen, die nicht von der Bildwandlerfolie absorbiert werden, stören die Messung nicht, da sie vom Analysator so abgelenkt werden, daß sie nicht in das Spektrum fallen. In Fig. 3 werden die wieder auf

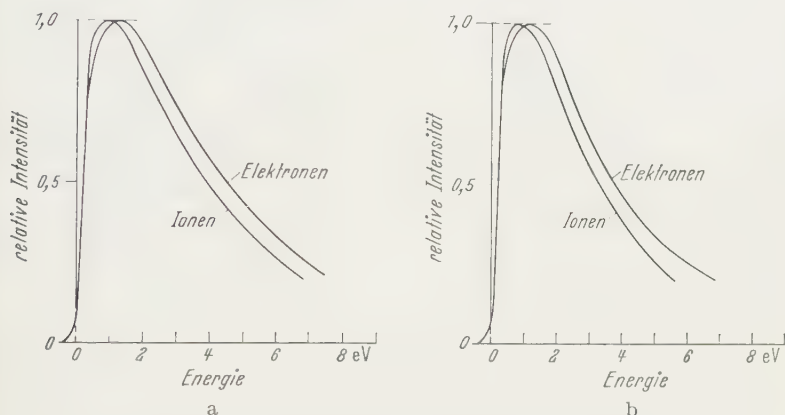


Fig. 4a u. b. Energieverteilung der durch Lithium-Ionen und Primärelektronen ausgelösten Elektronen.  
a An Ni, b an derselben Ag-Folie

gleiche Höhe normierten Energieverteilungen der Sekundärelektronen gezeigt, die an den KCl-, Ag-, Al-, C- und Ni-Folien ausgelöst wurden. Wieder hat KCl die schmalste und Ni die breiteste Verteilung, jedoch unterscheiden sich die Elektronenverteilungen von Ag, Al und C.

*Vergleich der Energieverteilungen.* Bei Auslösung durch Elektronen ist für das gleiche Material die Energieverteilung der Elektronen stets breiter als bei Auslösung durch Ionen. Fig. 4a zeigt dies für Ni, Fig. 4b für dieselbe Ag-Folie.

*Einfluß der Bestrahlung.* Bei längerer Bestrahlungsdauer wächst auf der Unterseite der Folie ein Niederschlag auf, der die Energieverteilung der ausgelösten Elektronen beeinflusst. Für die vorhergehenden Messungen waren deshalb nur Folien benutzt worden, die höchstens einige Minuten bestrahlt worden waren. Der Einfluß der Bestrahlung ließ sich am besten an der schmalsten und an der breitesten Energieverteilung beobachten. Wir haben deshalb an KCl- und Ni-Folien die Energieverteilungen der Elektronen nach kurzer und längerer Bestrahlung

gemessen. Fig. 5a und 5b zeigen die dabei auftretende Änderung der Energieverteilung für die Auslösung mit Elektronen. Bei KCl nimmt die Breite der Energieverteilung zu, dagegen nimmt sie bei Ni ab. Die früher gewonnenen Werte für die Energieverteilungen stammen zwar von neuen Folien; dennoch wird vermutlich die wahre Energieverteilung bei Ni etwas breiter und bei KCl etwas schmäler als die gemessene sein.

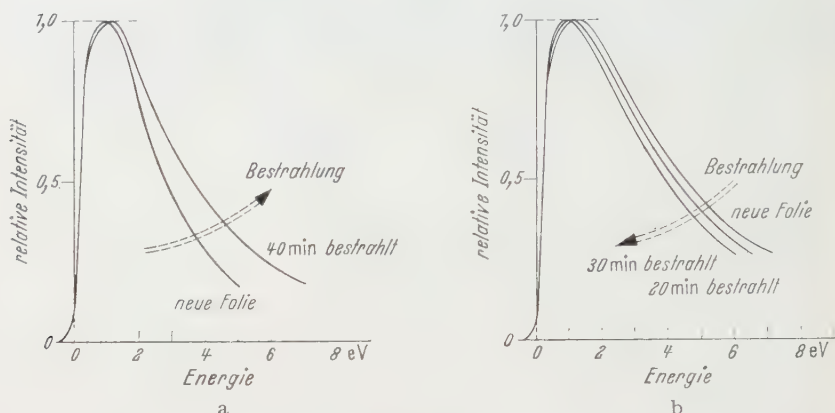


Fig. 5a u. b. Änderung der Energieverteilung mit der Elektronenbestrahlung. a An einer KCl-Folie, b an einer Ni-Folie

#### IV. Monochromatisierende Wirkung der Blende in der Brennebene des Immersionsobjektives

Wie L. Y. HUANG<sup>2</sup> beim elektrostatischen, sowie C. FERT und R. SIMON<sup>18</sup> und F. PRADAL und R. SIMON<sup>19</sup> beim magnetischen Immersionsobjektiv feststellten, beschneidet die Aperturblende, die im Überkreuzungspunkt des Immersionsobjektives sitzt, die Energieverteilung der ausgelösten Elektronen. Es werden die Elektronen bevorzugt durch diese Blende zurückgehalten, die mit höherer Anfangsenergie unter größerem Winkel zur optischen Achse austreten.

Diese Wirkung der Blende auf Energieverteilungen aus Ni- und Ag-Folien sollte mit unserem höher auflösenden Gerät untersucht werden. Dazu wurden Blenden von 100, 50 und 30  $\mu$  Durchmesser in Höhe der unteren Brennebene des Immersionsobjektives in den Strahlengang geklappt und jeweils Spektren mit und ohne Blende aufgenommen.

Fig. 6a und 6b zeigen, wie für beide Materialien die ursprüngliche Energieverteilung durch Blenden in gleicher Weise verschmälert wird. Die einzelnen Kurven sind wieder auf gleiche Höhe normiert. In Wirk-

<sup>18</sup> FERT, C., et R. SIMON: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 1177 (1957).

<sup>19</sup> PRADAL, F., et R. SIMON: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2150 (1957).

lichkeit erniedrigt aber die Blende sowohl die Gesamtintensität wie auch die Höhe des Maximums der Verteilung. Das Verhältnis der Maxima mit und ohne Blende konnte nicht genau gemessen werden. Setzt man das Maximum der Verteilungskurve ohne Blende gleich 1, so ergibt sich als Wert des Maximums für die 100  $\mu$ -Blende etwa 0,7, für die 50  $\mu$ -Blende etwa 0,6 und für die 30  $\mu$ -Blende etwa 0,3.

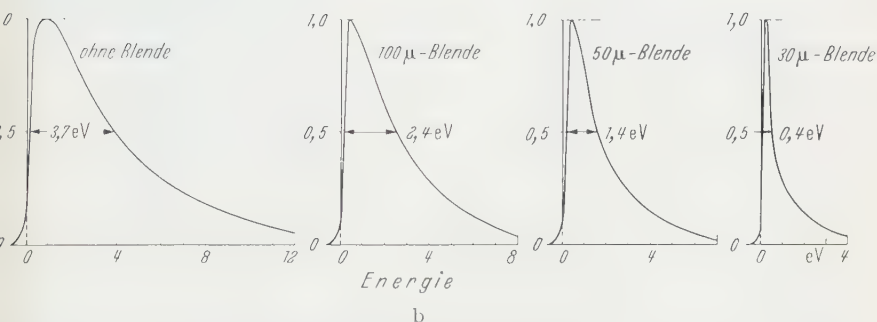
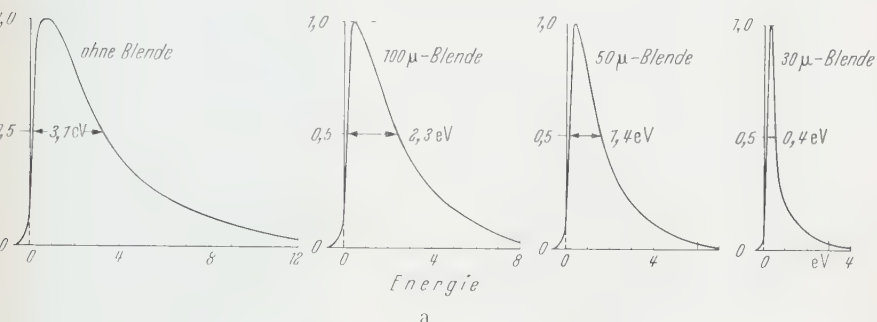


Fig. 6a u. b. Beschneidung der ursprünglichen Energieverteilung durch eine 100  $\mu$ -, 50  $\mu$ - und 30  $\mu$ -Blende in der Brennebene des Immersionsobjektives. a An Ag, b an Ni

In Fig. 7 sind die Halbwertsbreiten und die Lage der Maxima in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser aufgetragen. Es geht daraus hervor, daß sich der Unterschied in den Halbwertsbreiten der beiden Verteilungen schon bei Verwendung einer 100  $\mu$ -Blende praktisch nicht mehr bemerkbar macht. Für das Auflösungsvermögen des Bildwandlermikroskopes ist es daher schon bei Verwendung einer 100  $\mu$ -Blende als Aperturblende gleichgültig, ob eine Ag- oder eine Ni-Folie verwendet wird. Da jedoch bei einer schmalere Verteilung der intensitätsvermindernde Einfluß der Aperturblende geringer ist, bleibt es nach wie vor erstrebenswert, Substanzen zu finden, die Elektronen geringer Energiebreite emittieren. Fig. 7 zeigt außerdem, daß die Halbwertsbreite der Verteilungen bei Verringerung des Blendendurchmessers von 50 auf 30  $\mu$

stark zurückgeht. Die mit der  $30\text{ }\mu$ -Blende aufgenommene Verteilung ist bereits so schmal, daß eine weitere Verringerung des Blendendurchmessers nur noch geringen Einfluß auf die Energieverteilung haben dürfte. Mit einer solchen Verteilung ist es möglich,  $0,2\text{ eV}$ -Eichmarken getrennt zu drucken, wie Fig. 8 zeigt.

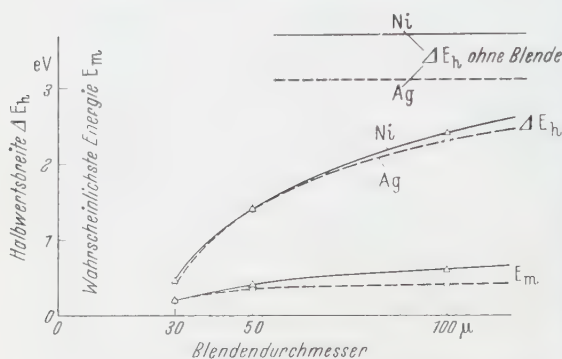


Fig. 7. Halbwertsbreite  $\Delta E_h$  der Energieverteilung und wahrscheinlichste Energie der Elektronen  $E_m$  in Abhängigkeit vom Durchmesser der Blende in der Brennebene des Immersionsobjektives



Fig. 8. Grenzauflösung:  $0,2\text{ eV}$ -Eichmarken, gedruckt mit Sekundärelektronen unter Verwendung einer  $30\text{ }\mu$ -Blende im Immersionsobjektiv

In Fig. 9a und 9b sind Originalphotometerkurven einer Energieverteilung an Ni ohne Blende und mit  $30\text{ }\mu$ -Blende wiedergegeben.

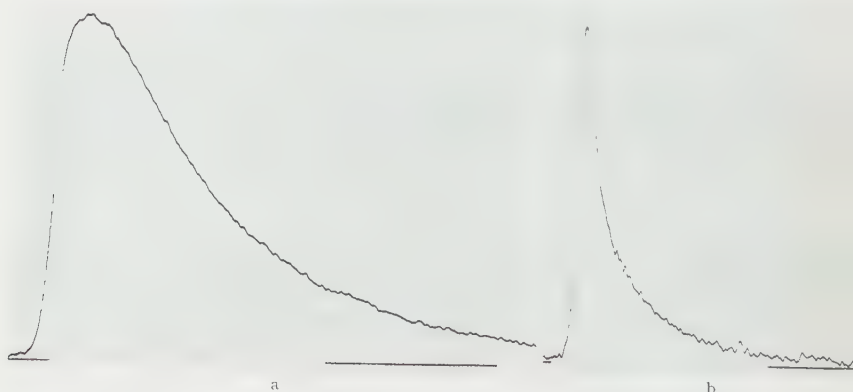


Fig. 9. Photometerkurven eines Energiespektrums von ionenausgelösten Elektronen an Ni. a Ohne Blende, b mit  $30\text{ }\mu$ -Blende

## V. Festlegung der Anfangspunkte

Wird bei gleicher Einstellung des Analysators durch wechselseitige Abdeckung dasselbe Spektrum bei ein- und ausgefahrner Blende auf

dieselbe Photoplatte gedruckt, wie dies in Fig. 10 dargestellt ist, dann ist die Lage der beiden so gewonnenen Spektren zueinander festgelegt. Wie aus Fig. 10 zu erschen ist, haben die beiden Spektren praktisch den gleichen Anfangspunkt. Dies kann mit größerer Genauigkeit festgestellt werden, wenn man bei der Photometrierung der Spektren auch den Registrierspalt des Photometers wechselseitig abdeckt und dadurch Verteilungskurven mit festgelegter Lage zueinander erhält. Fig. 11 zeigt



Fig. 10a u. b. Energiespektren. a Mit 30  $\mu$ -Blende, b ohne Blende



Fig. 11. Zuordnung der Lage eines Energiespektrums mit Blende zu einem Spektrum ohne Blende

zwei auf diese Weise photometrierte Spektren annähernd gleicher Belichtungszeit. Man ersieht daraus, daß die steilen Anstiege auf der linken Seite der Verteilungskurven praktisch zusammenfallen. Das geradlinige, steil ansteigende Kurvenstück wurde nach unten verlängert und mit der Energieachse zum Schnitt gebracht. Dieser Schnittpunkt ist für alle Kurven im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Ihm wurde der Energiewert 0 eV zugeordnet, da wir Maxwell-Charakter der Verteilungskurven annehmen.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT danken wir für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Wir danken auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Leihgaben und finanzielle Unterstützung.

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

## Nachweis eines Fermi-Anteils beim $\beta$ -Zerfall des $\text{Ar}^{41}$ durch Polarisations-Korrelations-Messungen

Von

TH. MAYER-KUCKUK, R. NIERHAUS\* und U. SCHMIDT-ROHR

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. November 1959)

The correlation between  $\beta$ -particles and circular polarized  $\gamma$ -radiation was measured for the  $J \rightarrow J$   $\beta$ -transition  $\text{Ar}^{41} - \text{K}^{41}$ . Gaseous sources were used. A correlation coefficient  $A = (+0,33 \pm 0,07)$  was found. From this, a ratio of Gamow-Teller to Fermi matrix element  $M_G/M_F = +2,3^{+0,9}_{-1,3}$  and a Fermi matrix element  $M_F = 0,09 \pm 0,04$  is derived. The result shows a deviation from the  $\Delta T = 0$  isotopic spin selection rule for Fermi transitions.

### 1. Einleitung

Für den  $\beta$ -Zerfall leichter Kerne gilt die Isotopenspin-Auswahlregel, die besagt, daß Fermi-Übergänge nur zwischen Niveaus erfolgen, die zum gleichen Isotopenspin-Multiplett gehören. Sie wird nicht als streng angesehen, weil die Struktur dieser Kerne nicht nur durch die ladungsunabhängigen Kernkräfte bestimmt wird, sondern weil sich vielmehr Coulomb-Wechselwirkung und Neutron-Proton-Massendifferenz als Störungen bemerkbar machen, die zu einer Beimischung fremden Isotopenspins zu den einzelnen Kernniveaus Anlaß geben können. Diese Beimischungen führen zu Fermi-Anteilen bei erlaubten  $\beta$ -Übergängen, die sich experimentell beobachten lassen durch Messung der Winkelkorrelation zwischen  $\beta$ -Teilchen und zirkular polarisierter  $\gamma$ -Strahlung, sofern dem  $\beta$ -Teilchen ein  $\gamma$ -Quant folgt. Ein solcher Fall von starker Fermi-Gamow-Teller-Interferenz bei einem  $J - J$   $\beta$ -Übergang ist bereits von BOEHM und WAPSTRA beim  $\text{Sc}^{46}$  gefunden worden<sup>1,2</sup>. Wegen des relativ hohen  $\log ft$ -Wertes von 6,2, den dieser  $\beta$ -Zerfall hat, kann das Fermi-Matrixelement dabei trotzdem klein sein. Wir haben deshalb eine Polarisations-Korrelations-Messung am  $7/2 - 7/2$ -Übergang  $\text{Ar}^{41} - \text{K}^{41}$  ( $\log ft = 5,0$ ) vorgenommen, über die im folgenden berichtet wird.

### 2. Meßanordnung

Anordnungen zur Messung von Polarisations-Korrelations-Koeffizienten sind bereits mehrfach beschrieben worden<sup>3</sup>. Sie bestehen im

\* Jetzt: Kernreaktor Bau- und Betriebs-G.m.b.H., Karlsruhe.

<sup>1</sup> BOEHM, F., and A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **107**, 1202 (1957).

<sup>2</sup> BOEHM, F., and A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **109**, 456 (1958).

<sup>3</sup> Literaturangaben in Ref. <sup>4</sup>.

wesentlichen aus einem Polarisationsanalysator für  $\gamma$ -Strahlung, einem  $\beta$ -Zähler und einer Koinzidenzstufe. Fig. 1 zeigt die Geometrie unserer Anordnung für die Messungen am  $\text{Ar}^{41}$ . Sie weist gegenüber der früher von uns benutzten<sup>4</sup> folgende Änderungen auf:

Der Magnet wurde durch einen größeren ersetzt, dessen Streurohr 10 cm lichte Weite hat und aus der Legierung Hyperm Co 35 der Krupp Widia-Fabrik hergestellt ist\*. Die magnetische Induktion im Streurohr beträgt 22900 Gauß. Die den Strahlengang definierenden Blei-Absorber sind so bemessen, daß Quellen bis zu 15 mm Durchmesser benutzt werden können.

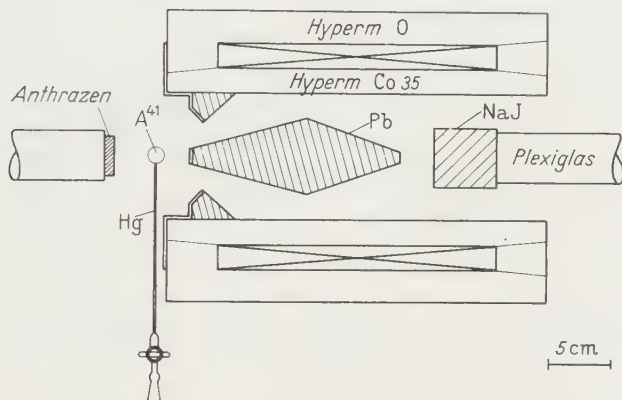


Fig. 1. Anordnung von Quelle, Analysator und Zählern. Lichtleiter und Vervielfacher wie in Fig. 1 von Ref. 4. Die Stirnfläche des Magneten ist zur Herabsetzung der Elektronenrückstreuung mit Trovidur überzogen

Infolge der kurzen Halbwertszeit des  $\text{Ar}^{41}$  (110 min) sind im  $\beta$ -Zähler nicht nur große, sondern auch stark wechselnde Zählraten zu registrieren. Wir haben deshalb im  $\beta$ -Zähler einen umgebauten Fairstein DD 2-Linearverstärker benutzt. Auch die Koinzidenzstufen wurden geändert. Beide Stufen sind jetzt Dioden-Koinzidenzstufen mit G 7 A bzw. OA 259 Dioden. Die Eingangsimpulslängen werden durch clipping-Kabel definiert, die Eingangsimpulshöhen durch übersteuerte Fensterverstärker. Die Fensterverstärker enthalten die Pentoden D 3 a bzw. E 180 F und die Dioden G 7 A bzw. OA 259. (Die Röhren D 3 a haben mit negativen Impulsen bis zu 100 V am Gitter über mehrere Wochen befriedigend gearbeitet.) Um eine weitgehende Unabhängigkeit des Koinzidenz-Wirkungsgrads von den Nachweiswahrscheinlichkeiten zu erzielen, haben wir verhältnismäßig große Koinzidenzauflösezeiten benutzt, nämlich  $5 \cdot 10^{-9}$  sec bzw.  $5 \cdot 10^{-7}$  sec. Die Konstanz des Koinzidenzwirkungsgrads war besser als 1% in 14 Tagen.

\* Wir danken den Herren Dr. MEYER und Dr. ACKERMANN der Krupp Widia-Fabrik in Essen für Beratungen über magnetische Werkstoffe.

Die Eisenteile des Streumagneten wurden von der Firma Nierhaus und Alte in Duisburg aus Hyperm-Co-35- und Hyperm-0-Schmiedestücken hergestellt.

<sup>4</sup> MAYER-KUCKUK, T., u. R. NIERHAUS: Z. Physik **154**, 383 (1959).

### 3. Quellenherstellung und Messungen

$\text{Ar}^{41}$  wurde durch eine  $(d, p)$ -Reaktion im Heidelberger Zyklotron hergestellt. Etwa  $2\text{ cm}^3$  gasförmiges Argon von Atmosphärendruck wurden in einen kleinen Behälter aus  $50\text{ }\mu$  dickem Aluminiumblech gefüllt und 1 bis 2 Std lang mit 5-MeV-Deuteronen bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde der Aluminiumbehälter im Innern eines evakuierten Glasgefäßes eingeschnitten und das Argon durch Quecksilber in eine dünnwandige Glaskugel von 14 mm Durchmesser gedrückt. Sie wurde durch eine nach der Kompression mit Quecksilber gefüllte dünne Kapillare gehalten und so als Quelle in die Apparatur gebracht. Wir haben nach Abschluß der Messungen die Glaskugel von ihrem Füll- und Befestigungsstutzen abgetrennt und gewogen. Die mittlere Dicke der Glaswandung betrug  $8\text{ mg/cm}^2$ . Dem Anthrazen-Kristall des  $\beta$ -Zählers war eine für  $\alpha$ -Teilchen von  $\text{Po}^{210}$  durchlässige dünne Seite zugewandt.

Der Polarisationsanalysator wurde durch Vergleichsmessungen an  $\text{Co}^{60}$  geeicht, das sich hierzu besonders gut eignet, weil die Energie der  $\gamma$ -Strahlung von  $\text{Ar}^{41}$  (1,29 MeV) sehr nahe bei der Energie der beiden  $\gamma$ -Quanten des  $\text{Co}^{60}$  liegt (1,17 und 1,33 MeV). Als Korrelations-Koeffizient von  $\text{Co}^{60}$  wurde der experimentell gut bestätigte theoretische Wert  $-0,33$  angenommen<sup>3</sup>. Die Polarisation unseres Analysators ändert sich im Bereich 1,17 bis 1,33 MeV so wenig, daß eine Berücksichtigung der Energieabhängigkeit nicht notwendig war. Ebenso wenig wurde die Energieabhängigkeit des mittleren Kosinus des Winkels zwischen  $\gamma$ -Quant und  $\beta$ -Teilchen berücksichtigt. Hingegen war das mittlere  $v/c$  der nachgewiesenen  $\beta$ -Teilchen beim  $\text{Ar}^{41}$  anders als beim  $\text{Co}^{60}$ .

Für die Eichmessungen an  $\text{Co}^{60}$  dienten ebene Quellen von 14 mm Durchmesser. Der Beitrag an  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wurde durch Vorschalten eines Beryllium-Absorbers vor den  $\beta$ -Zähler bestimmt. An jedem  $\text{Ar}^{41}$ -Präparat haben wir im allgemeinen drei Halbwertszeiten (etwa 6 Std) gemessen und dabei alle 600 sec umgepolt. Die Argon-Präparate wurden zwischen den einzelnen Messungen gegen ein  $\text{Co}^{60}$ -Präparat ausgewechselt, um die Photokathoden der Vervielfacher stets unter Belichtung zu halten und Empfindlichkeitsänderungen möglichst zu vermeiden. Für jedes  $\text{Ar}^{41}$ -Präparat wurden Abfallkurven gezeichnet, um die Reinheit der Quelle zu kontrollieren. Fig. 2 gibt ein Beispiel. Die Anfangsaktivität zu Beginn der Korrelations-Messungen lag zwischen  $20\text{ }\mu\text{C}$  und  $100\text{ }\mu\text{C}$ . Es wurden alle  $\gamma$ -Quanten oberhalb 150 keV und alle  $\beta$ -Teilchen oberhalb 255 keV gezählt. Das entspricht bei  $\text{Ar}^{41}$  einem mittleren  $v/c$  der  $\beta$ -Teilchen von 0,87.

Die Korrektur für den Beitrag an zufälligen Koinzidenzen war stets kleiner als 20%. Den Hauptanteil trugen schnelle Koinzidenzen bei, die in der langsamen Koinzidenzstufe systematisch mit  $\gamma$ -Impulsen und zufällig mit  $\beta$ -Impulsen koinzidierten. Wir haben die Zählraten

der systematischen Zweifach-Koinzidenzen in der langsamen Dreifach-Koinzidenzstufe und die Koinzidenzauflösezeiten für zufällige Koinzidenzen gemessen und daraus die Zählrate der zufälligen Koinzidenzen berechnet.

Zur Auswertung wurde zunächst auf Änderungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten im  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zähler korrigiert, indem die Koinzidenzzählrate durch das Produkt der Einzelzählraten dividiert wurde. Die Abfallkurven (Fig. 2) zeigen, daß solche Änderungen klein waren. Dann wurde die Polarisierung zweimal berechnet, einmal durch Bildung von

$$(K_1^+ - fK_2^-)/(K_1^+ + fK_2^-), \quad (K_3^+ - fK_4^-)/(K_3^+ + fK_4^-), \dots,$$

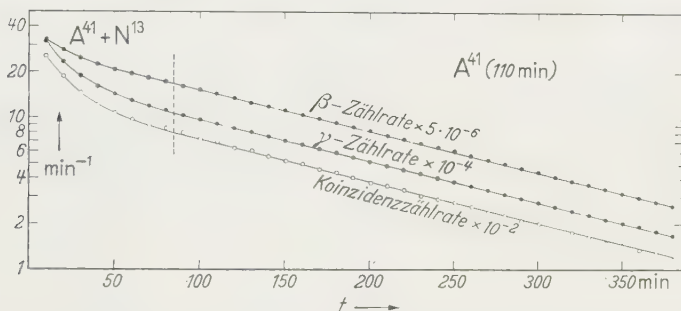


Fig. 2. Abfallkurven für ein  $\text{Ar}^{41}$ -Präparat. Die im Anfang zu beobachtende Aktivität von 10 min Halbwertszeit rührte von  $\text{N}^{13}$  her, das durch einen  $(d, p)$ -Prozeß aus dem Kohlenstoff der Kitts entstand, mit dem die Aluminiumbehälter abgedichtet waren. Die Auswertung begann bei der gestrichelten Linie

und Mittelung mit den Gewichten  $K_1^+, K_3^+, \dots$ , das andere Mal durch Bildung von

$$(fK_3^+ - K_2^-)/(fK_3^+ + K_2^-), \quad (fK_5^+ - K_4^-)/(fK_5^+ + K_4^-), \dots,$$

und Mittelung mit den Gewichten  $K_2^-, K_4^-, \dots$ .  $K_n^{\pm}$  sind die korrigierten Koinzidenzzählraten im  $n$ -ten Meßintervall. Mit dem Faktor  $f = 1,067$  wurde der Abfall des Präparates während eines Meßintervalls von 600 sec und der Umpolpause berücksichtigt. Für jedes Präparat stimmten diese zwei gemittelten Polarisierungen gut überein.

#### 4. Ergebnis und Diskussion

Als Mittel aus 10 Messungen der beschriebenen Art folgt für den Korrelationskoeffizienten von  $\text{Ar}^{41}$   $A = (+0,33 \pm 0,07)$ . Angegeben ist der aus Messung und Vergleichsmessung resultierende statistische Fehler.

Das Zerfallschema von  $\text{Ar}^{41}$  ist mehrfach, beispielsweise von SCHWARZSCHILD, RUSTAD und WU<sup>5</sup> untersucht worden und in Fig. 3 wiedergegeben. Der Spin  $3/2$  des Grundzustandes von  $\text{K}^{41}$  wurde durch Atomstrahlresonanzmessungen direkt bestimmt<sup>6,7</sup>. Dann folgt der

<sup>5</sup> SCHWARZSCHILD, A., B. M. RUSTAD and C. S. WU: Phys. Rev. **103**, 1796 (1956).

<sup>6</sup> MANLEY, J. H.: Phys. Rev. **49**, 921 (1936).

<sup>7</sup> KUSCH, P., S. MILLMANN and I. I. RABI: Phys. Rev. **57**, 765 (1940).

Spin  $7/2$  des Grundzustandes von  $\text{Ar}^{41}$  aus der Spektralform des energie-reicheren  $\beta$ -Überganges („unique“-Form mit  $\Delta J=2$  und Paritätswechsel) und wird durch Winkelverteilungsmessungen an der Reaktion  $\text{Ar}^{40}(d, p)\text{Ar}^{41}$  bestätigt<sup>8,9</sup>. Schließlich ergibt sich der Spin  $7/2$  des angeregten Niveaus von  $\text{K}^{41}$  aus Messungen über dessen Lebensdauer<sup>10,11</sup>, die zeigen, daß der Kern über eine  $M2$   $\gamma$ -Strahlung in den Grundzustand übergeht.

Fig. 4 zeigt eine Kurve, die wir für die vorliegende Spinfolge  $7/2-7/2-3/2$  nach den von ALDER, STECH und WINTHER<sup>12</sup> berechneten Koeffizienten gezeichnet haben. Als Abszisse ist das Verhältnis der Matrixelemente für Gamow-Teller- und Fermi-Übergang aufgetragen, multipliziert mit dem Verhältnis der Kopplungskonstanten  $|c_A|/|c_V|$ . Davon hängt der Korrelations-Koeffizient ab. Unser Meßwert ist eingetragen und ergibt mit  $|c_A|/|c_V|=1,2$  für das Verhältnis der Kernmatrixelemente  $M_G/M_F=+2,3^{+0,9}_{-1,3}$ . Das Fermi-Matrixelement selbst erhält man unter Benutzung des  $\log(ft)$ -Wertes 5,00 aus  $B=ft[(1-\lambda)M_F^2+\lambda M_G^2]$ . Mit  $B=2740$  und  $\lambda=c_A^2/(c_V^2+c_A^2)=0,61$ <sup>13</sup> ergibt sich

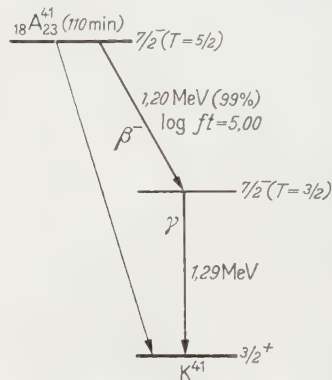


Fig. 3. Zerfallschema von  $\text{Ar}^{41}$ , vgl. Ref.<sup>8</sup>

$M_F=0,09\pm 0,04$ . Die Werte der Konstanten  $B$  und  $\lambda$  folgen aus dem  $\log(ft)$  des Neutrons und den Experimenten über den Zerfall polarisierter Neutronen, sowie aus den  $ft$ -Werten für  $0\rightarrow 0$ -Übergänge und Übergänge zwischen Spiegelkernen<sup>13-15</sup>. Das Ergebnis zeigt, daß zum Zerfall des  $\text{Ar}^{41}$  ein erheblicher Fermi-Anteil beiträgt.

Der Isotopenspin des Grundzustandes von  $\text{Ar}^{41}$  ist  $T=5/2$ . Das Niveau in  $\text{K}^{41}$ , auf das der  $\beta$ -Zerfall führt, muß wegen des hier gefundenen Fermi-Anteils mindestens eine Beimischung des gleichen Isotopenspins enthalten. Es kann aber sicherlich kein reines Niveau mit  $T=5/2$

<sup>8</sup> BURROWS, H. B., T. S. GREEN, S. HINDS and R. MIDDLETON: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **69**, 310 (1956).

<sup>9</sup> GIBSON, W. M., and E. E. THOMAS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **210**, 543 (1952).

<sup>10</sup> ELLIOT, L. S.: Phys. Rev. **85**, 942 (1952).

<sup>11</sup> ENGELDER, T. C.: Phys. Rev. **90**, 259 (1953).

<sup>12</sup> ALDER, K., B. STECH and A. WINTHER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

<sup>13</sup> KOFOED-HANSEN, O.: Coupling constant Determinations from Investigations in nuclear  $\beta$ -decay, Lecture given at the Intern. School of Physics at Varenna (1959). Erscheint in Nuov. Cim.

<sup>14</sup> BURG, M. T., V. E. KROHN, T. B. NOVEY, G. R. RINGO and V. L. TELGDI: Phys. Rev. Lett. **1**, 324 (1958).

<sup>15</sup> CLARK, M. A., J. M. ROBSON and R. NATHAUS: Phys. Rev. Lett. **1**, 100 (1958).

sein, denn dann würde man ein — wegen des Vorzeichens der Coulomb-Korrektur tiefer liegendes — analoges Niveau in  $\text{Ar}^{41}$  erwarten. Das angeregte Niveau in  $\text{K}^{41}$  sollte zum überwiegenden Teil ein  $T=3/2$  Niveau sein. Die Größe der Beimischung mit  $T=5/2$  zeigt, daß die Störung dieses Niveaus erheblich ist. Sie wird sehr wahrscheinlich durch elektromagnetische Wechselwirkung verursacht.

BERNSTEIN und LEWIS<sup>16</sup> haben darauf hingewiesen, daß nach der herkömmlichen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls Fermi-Beimischungen bei Übergängen mit  $\Delta T \neq 0$  auch ohne Coulomb-Korrekturen prinzipiell auf-

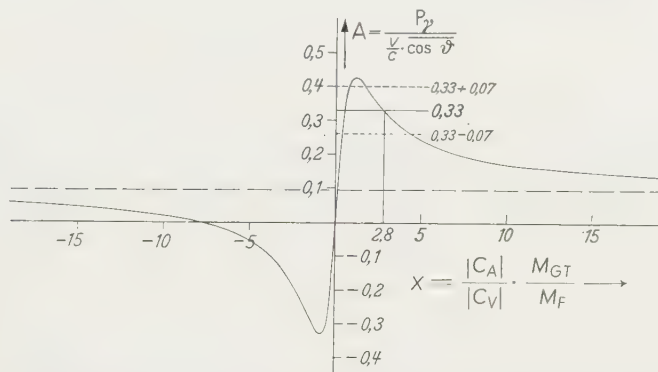


Fig. 4. Korrelationskoeffizient in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kernmatrixelemente nach ALDER, STECH und WINTHER<sup>12</sup>. Der Meßwert ist eingetragen. Die gestrichelte Linie zeigt den Wert für einen reinen Gamow-Teller-Übergang

treten können, daß solche nicht durch Coulomb-Effekte bedingten Beimischungen aber nach der Theorie der Fermi-Wechselwirkung von FEYNMAN und GELL-MANN<sup>17</sup> unabhängig vom Kernmodell verboten sind. Eine Entscheidung darüber, welche der beiden Möglichkeiten besser mit den experimentell gefundenen Fermi-Beimischungen verträglich ist, läßt sich aber nur fällen, wenn es gelingt, die elektromagnetischen Störungen der Niveaus zu berechnen und die daraus resultierenden Fermi-Matrixelemente quantitativ anzugeben. C.C. BOUCHIAT<sup>\*18</sup> hat eine Rechnung unter bestimmten Modellannahmen für drei Isotope vorgenommen, bei denen das Fermi-Matrixelement bereits bestimmt wurde, nämlich für  $\text{Mn}^{52}$ ,  $\text{Sc}^{44}$  und  $\text{Na}^{24}$ . Keines dieser drei Isotope hat einen so hohen Fermi-Anteil wie  $\text{Ar}^{41}$ .

Herrn Professor W. GENTNER danken wir für sein hilfreiches Interesse an dieser Arbeit, Herrn Professor F. BOEHM für seine ständige Beratung und Herrn Professor B. STECH für lehrreiche Diskussionen.

\* Wir danken Herrn Dr. BOUCHIAT für die Übersendung eines Vorabdrucks seiner Arbeit.

<sup>16</sup> BERNSTEIN, J., and R.R. LEWIS: Phys. Rev. **112**, 232 (1958).

<sup>17</sup> FEYNMAN, R.P., and M. GELL-MANN: Phys. Rev. **109**, 193 (1957).

<sup>18</sup> BOUCHIAT, C.C.: Im Druck.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

# Die optischen Eigenschaften von Interferenzfiltern bei Messung mit endlich breiten Spektralbereichen

Von

G. KOPPELMANN und K. KREBS

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

A special procedure of evaluation permits — from measurements of the transmissibility of interference filters possessing a very narrow band width — the very accurate determination of both the half-width and the position of the transmitted spectral range. Using this procedure a method is developed, that permits to eliminate those errors in the determination of the optical properties of the filters which are due to the finite width of the spectral range used for the measurements. Both methods are illustrated by experimental examples.

## 1. Theoretische Grundlagen

Die Durchlässigkeit eines Interferenzfilters mit zwei gleichen Spiegelschichten, deren jede das Reflexionsvermögen  $R$  und die Durchlässigkeit  $T$  habe, ist bekanntlich durch eine Airy-Verteilung gegeben:

$$I = \frac{T^2}{1 + R^2 - 2R \cos \Phi} = \frac{T^2}{(1 - R)^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1 - R)^2} \cdot \sin^2 \frac{\Phi}{2}}. \quad (1)$$

Hierbei ist die Phase

$$\Phi = 4\pi n d \nu \cos \psi - 2\delta_r, \quad (2)$$

wobei  $d$  die Dicke,  $n$  die Brechzahl und  $\psi$  den Winkel zur Normalen in der Zwischenschicht bezeichnet,  $\nu = 1/\lambda$  die Wellenzahl und  $\delta_r$  den Phasensprung, den die von der Zwischenschicht her einfallende Welle bei Reflexion an einer der Spiegelschichten erfährt. Die „Spiegelschichten“ können auch aus hochreflektierenden, dielektrischen Mehrschichten bestehen.

Die Halbwertsbreite  $\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}$  dieser Verteilung ist

$$\Delta\Phi_{\frac{1}{2}} = 2 \arcsin \frac{1 - R}{2\sqrt{R}} \approx \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \quad (3)$$

und die Maximalintensität  $I_m$

$$I_m = \left( \frac{T}{1 - R} \right)^2. \quad (4)$$

Für genügend kleine Abweichungen  $\Delta\Phi$  von den Werten  $\Phi_0 = m \cdot 2\pi$  ( $m = \text{ganze Zahl}$ ) läßt sich (1) dann in der bereits von BURGER und V. CITTERT<sup>1</sup> angegebenen Form schreiben\*:

$$I = \frac{I_m}{1 + \left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}}\right)^2} \quad \Delta\Phi = \Phi - \Phi_0. \quad (5)$$

Interessiert man sich speziell für die Abhängigkeit  $I(\nu)$  bei senkrechtem Lichteinfall (d. h.  $n, d = \text{const}, \varphi = 0$ ), so ergibt sich, mit  $\nu_0 = \text{Lage des Maximums}$  und  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \text{Halbwertsbreite}$

$$I(\nu - \nu_0) = \frac{I_m}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}\right)^2}. \quad (6)$$

Durch einfache Umformung erhält man hieraus eine in  $\nu$  lineare Darstellung

$$\sqrt{I_m/I - 1} = \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}. \quad (7)$$

Diese Darstellung ermöglicht nun eine sehr genaue Bestimmung der Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  und der Lage der Durchlaßbande  $\nu_0$  des Interferenzfilters. Bei der praktischen Ausmessung eines Filters wird  $I$  als Funktion von  $\nu$  ermittelt, wobei die Durchlässigkeit im Maximum  $I_m$  betrage. Berechnet man dann die Größe

$$w = \sqrt{I_m/I - 1} \quad (8)$$

für jeden Meßpunkt, so erhält man mit  $w = w(\nu - \nu_0)$  eine Gerade\*\*, die die Achse  $w = 0$  bei  $\nu = \nu_0$  schneidet und aus deren Anstieg sich die Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  nach (7) berechnen läßt. Damit wird also  $\nu_0$  und  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  jeweils durch Mittelung über sämtliche Meßpunkte gewonnen und eine wesentlich höhere Genauigkeit erzielt, als wenn man diese Werte aus der glockenförmigen Kurve  $I = I(\nu - \nu_0)$  ablesen würde.

## 2. Messungen mit verschwindender und endlicher Spaltbreite

Als Anwendungsbeispiel ist in Fig. 1 die Ermittlung der Halbwertsbreite eines dielektrischen Interferenzfilters (bestehend aus zwei 7fach  $\lambda/4$ -Schichten ZnS-Kryolith und einer  $\lambda/2$ -Zwischenschicht Kryolith)

\* Eine Durchrechnung zeigt, daß z. B. für  $R > 88\%$  die Abweichungen der Gl. (5) von (1) höchstens 0,2% des Maximalwertes  $I_m$  sein können; für die experimentelle Praxis reicht also (5) im allgemeinen völlig aus.

\*\* Das Vorzeichen der Wurzel wird dabei praktischerweise so gewählt, daß für  $w = w(\nu - \nu_0)$  eine durchlaufende Gerade entsteht (z. B. für  $\nu < \nu_0$  Minus und für  $\nu > \nu_0$  Plus).

<sup>1</sup> BURGER, H. C., u. P. H. VAN CITTERT: Z. Physik **44**, 58 (1927).

dargestellt. Für diese Messung wurde ein Spiegeldoppelmonochromator (C. Leiss, Berlin) mit so eng gewählten Spalten benutzt, daß das vom Monochromator gelieferte Spektralintervall als sehr klein betrachtet werden konnte. Die Intensität wurde mit einem Multiplier gemessen. Fig. 1 zeigt  $I = I(\nu - \nu_0)$  und  $w = w(\nu - \nu_0)$ . Letztere Kurve ist in sehr guter Näherung eine Gerade mit dem Anstieg  $dw/d\nu = 1/\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = (1,92 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ . Die Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$  folgt daraus zu  $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} =$

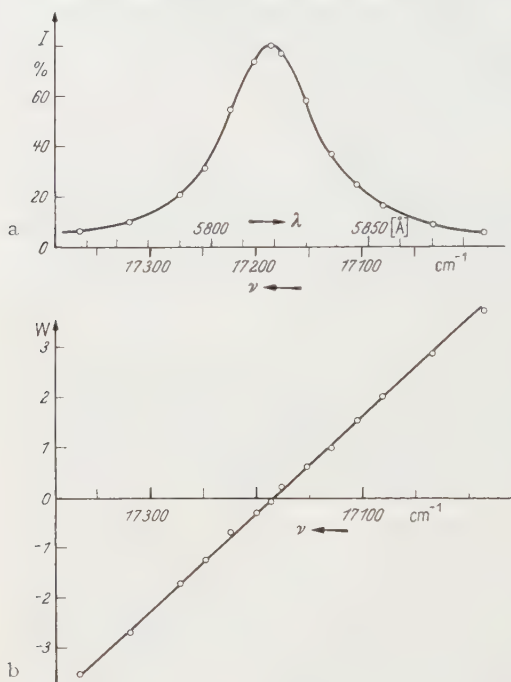


Fig. 1. a Interferenzfilter-Durchlässigkeitskurve  $I(\nu - \nu_0)$ ;  
b dasselbe in der Darstellung  $w(\nu - \nu_0) = \sqrt{I_m/I - 1}$

$(17,7 \pm 0,4) \text{ \AA}$ . Ferner ist die Lage des Maximums  $\nu_0 = 17180 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  genau ablesbar (d.h.  $\lambda_0 = (5820,7 \pm 0,7) \text{ \AA}$ ).

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß man nach dieser Methode auch dann einen genauen Wert der Filtereigenschaften  $I_m$  und  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  ermitteln kann, wenn das vom Monochromator gelieferte Spektralintervall eine endliche und so große Breite hat, daß eine Durchlässigkeitskurve  $I(\nu - \nu_0)$  bereits merklich verfälscht ist. Schon aus Intensitätsgründen wird man ja stets auf endlich große Spektralintervalle angewiesen sein.

Liefert der Monochromator eine Intensitätsverteilung  $i = i(\nu - \nu_z)$ , ( $\nu_z =$  Lage des

Zentrums der symmetrisch vorausgesetzten Monochromatorbande), so ergibt die Messung der Filterdurchlässigkeit statt des Ausdrucks

$$I(\nu - \nu_0) = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \right)^2} \quad (6)$$

mehr oder weniger geänderte Werte, die sich durch ein Faltungsintegral darstellen lassen (und im folgenden durch einen Querstrich gekennzeichnet sind). Man mißt dann

$$\bar{I}(\nu_z - \nu_0) = \frac{\int i(\nu - \nu_z) \cdot I(\nu - \nu_0) d\nu}{\int i(\nu - \nu_z) d\nu} \quad (9)$$

Dieser Ausdruck möge zuerst berechnet werden für den Fall, daß der Austrittsspalt gleich dem Bild des Eintrittspaltes ist. Der Monochromator liefert in diesem Falle, wie man leicht verifiziert, eine dreieckförmige spektrale Intensitätsverteilung  $i(\nu - \nu_z)$  mit der Basis  $2\Delta\nu_B$ , wobei  $\Delta\nu_B$  den der Spaltbreite entsprechenden Spektralbereich bedeutet (Fig. 2).

Die Auswertung des Zählerintegrals (9) (integriert zwischen den Grenzen  $\nu = \nu_a$  bis  $\nu = \nu_b$ ) führt auf Integrale vom Typ  $\int \frac{A x + B}{1 + a x^2} dx$ ,

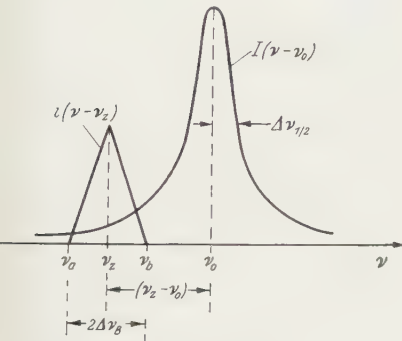


Fig. 2

Fig. 2. Zur Berechnung des Faltungsintegrals (9)

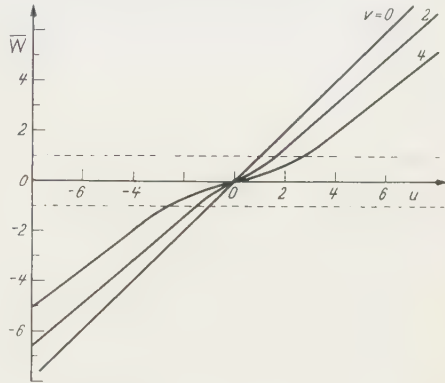


Fig. 3

Fig. 3. Durchlässigkeitskurven bei verschiedenen breiten Monochromatorspalten, theoretisch (Parameter  $v = \Delta\nu_B / \Delta\nu_{1/2}$ )

die sich elementar lösen lassen. Hier sei ohne Zwischenrechnung gleich das Ergebnis angegeben\*:

$$\bar{I}(\nu_z - \nu_0) = \frac{I_m}{v^2} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(u^2 + 1)^2}{[(u-v)^2 + 1][(u+v)^2 + 1]} - \right. \\ \left. - (u-v) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{v}{1 + u(u-v)} + (u+v) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{v}{1 + u(u+v)} \right\}, \quad (10)$$

$$\text{wobei } u = \frac{(\nu_z - \nu_0)}{\Delta\nu_{1/2}} \text{ und } v = \frac{\Delta\nu_B}{\Delta\nu_{1/2}} \text{ gesetzt ist.} \quad (11)$$

$u$  gibt also den Abstand der Monochromatorbande von der Lage des Maximums des Filters an — gemessen in Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$ , während  $v$  das Verhältnis der Spaltbreite — gemessen im Frequenzmaß — zur Halbwertsbreite darstellt. Die Formel (10) ist, wie zu erwarten, in  $u$  symmetrisch. Für  $u=0$  ergibt sich das Maximum zu

$$\bar{I}_m = I_m \frac{1}{v^2} \{ 2v \operatorname{arc} \operatorname{tg} v - \ln(v^2 + 1) \}. \quad (12)$$

\* Durch Grenzübergang  $v \rightarrow 0$  kann man zeigen, daß sich für den Fall unendlich feiner Spaltbreite aus (10) tatsächlich die Formel (6) ergibt.

Um zu prüfen, was für Kurven sich in einem Diagramm  $\bar{w} = \sqrt{\bar{I}_m/\bar{I}} - 1$  ergeben müssen, wurde für  $v = 0; 2$  und  $4$  nach (10)  $\bar{I}(u)$  und nach (12)  $\bar{I}_m$  und daraus  $\bar{w} = \bar{w}(u)$  berechnet und in Fig. 3 aufgezeichnet.

Zur experimentellen Bestätigung dieses Ergebnisses wurden Durchlässigkeitskurven des schon oben erwähnten dielektrischen 15-Schichtenfilters bei verschiedenen Breiten  $b$  des Eintritts- und Austrittsspalt des (1:1 abbildenden) Monochromators aufgenommen. Nach Art der Fig. 1b sind sie in Fig. 4 zusammengestellt. (Der Deutlichkeit halber wurden die einzelnen Kurven auf der  $v$ -Achse gegeneinander versetzt.) Kurven

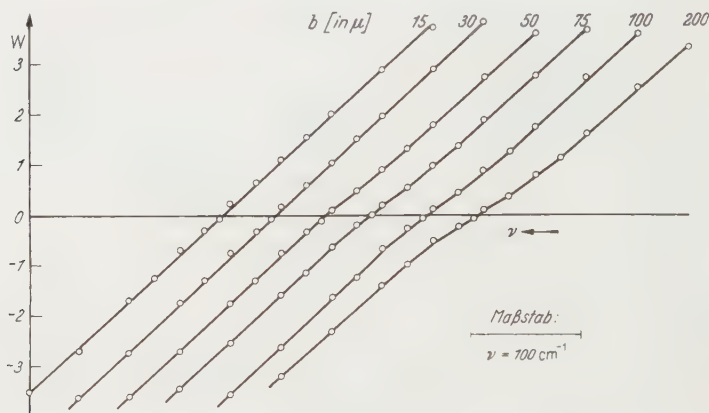


Fig. 4. Durchlässigkeitskurven bei verschiedenen Monochromatorsplattbreiten  $b$ , experimentell

$I(v - v_0)$  würden mit wachsender Spaltbreite breiter und niedriger werden, ohne daß eine Änderung des Kurvencharakters erkennbar wäre. In der Darstellung  $w(v - v_0)$  zeigt sich dagegen bei größeren Spaltbreiten von der idealen Geraden eine deutliche Abweichung in dem von Fig. 3 gezeigten Sinne. In den äußeren Bereichen sind alle Kurven annähernd parallel, im mittleren Bereich haben die Kurven mit großem  $b$  einen geringeren Anstieg. Hierin offenbart sich ihre größere Halbwertsbreite; denn entsprechend der allgemeinen Definition der Halbwertsbreite  $\bar{I}(\Delta v_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} \bar{I}_m$  gilt

$$\bar{w}(\Delta v_{\frac{1}{2}}) = \sqrt{\bar{I}_m/\bar{I}(\Delta v_{\frac{1}{2}})} - 1 = \pm 1. \quad (13)$$

Die Halbwertsbreite  $\Delta v_{\frac{1}{2}}$  unserer „gestörten“ Durchlässigkeitskurven läßt sich also an den Kurven  $\bar{w}(v_2 - v_0)$  bzw.  $\bar{w}(u)$ , und zwar an den Abszissen der Schnittpunkte mit den Horizontalen  $w = +1$  und  $w = -1$  ablesen. Man ersieht ferner aus den Fig. 3 und 4, daß sich der Anstieg der gestörten Kurven ( $v \neq 0$ ) mit größerer Entfernung vom Zentrum (größeren  $|u|$ ) dem der ungestörten Kurve (mit  $v = 0$ ) annähert, was im

Tabelle. Zum Einfluß der Spaltbreite  $b$  auf die optischen Eigenschaften eines Interferenzfilters

 Durchlässigkeitsmaximum bei  $\nu_0 = 17180 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\lambda_0 = 5820 \text{ \AA}$ .  $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 17,4 \text{ \AA}$  (entsprechend Zeile 5)

1.	$b$	15	30	50	75	100	200	$\mu$
2.	$\Delta\lambda_B$	2,8	5,5	9,3	13,9	18,5	37,0	$\text{\AA}$
3.	$v = \frac{\Delta\lambda_B}{\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}} = \frac{\Delta\nu_B}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}$	0,16	0,31	0,53	0,79	1,05	2,10	—
4.	$\overline{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}$	51,3	51,2	55,7	58,0	60,1	70,2	$\text{cm}^{-1}$
5.	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$	51,3	51,2	51,2	51,9	50,5	51,7	$\text{cm}^{-1}$
6.	$\bar{I}_m$	80,5	78,8	76,0	74,4	73,3	66,0	%
7.	$I_m$	80,5	78,8	80,1	79,6	81,2	78,7	%
8.	$(1 - \bar{R})$	4,45	4,45	4,8	5,0	5,2	6,05	%
9.	$\bar{A}$	0,29	0,32	0,44	0,51	0,56	0,92	%
10.	$(1 - R)$	4,45	4,45	4,45	4,5	4,4	4,5	%
11.	$A$	0,29	0,32	0,30	0,32	0,26	0,34	%

übrigen für nicht zu große Störungen auch analytisch aus (10) folgt. In der Darstellung  $\bar{w}(\nu_2 - \nu_0)$  hat man also die Möglichkeit, sowohl die effektive, gestörte Halbwertsbreite  $\overline{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}$  wie die ungestörte  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  (aus dem Anstieg in größerer Entfernung vom Zentrum) zu ermitteln. In den Zeilen 4 und 5 der Tabelle sind diese Werte angegeben.

Das Verhältnis  $u_{\frac{1}{2}} \equiv \overline{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  ist nach den Gl. (10), (11), (12) durch den Parameter  $v = \Delta\nu_B/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  mittels der Bedingung  $\bar{I}(u_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2}\bar{I}_m$  bestimmt; ebenso auch das Verhältnis  $\bar{I}_m/I_m$  der scheinbaren zur wahren maximalen Durchlässigkeit.

Beide Größen in Abhängigkeit von  $v$  wurden berechnet und in Fig. 5 (ausgezogene Kurven) dargestellt. Man erkennt, daß die Verringerung

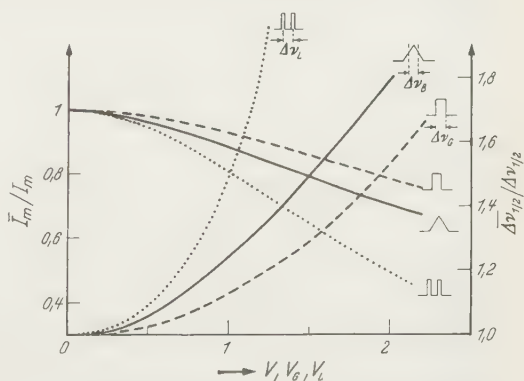


Fig. 5. Maximale Durchlässigkeit und Halbwertsbreite bei der Faltung der Airy-Verteilung  $I(\nu - \nu_0)$  mit verschiedenen Apparateverteilungen  $i(\nu - \nu_2)$ . (Dreiecksverteilung, Rechtecksverteilung und Doppellinie.) Parameter  $v = \Delta\nu_B/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ ;  $v_G = \Delta\nu_G/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ ;  $v_L = \Delta\nu_L/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$

der maximalen Durchlässigkeit und die Vergrößerung der Halbwertsbreite für  $v \ll 1$  praktisch vernachlässigbar ist und erst ab  $v \gtrsim 1$  merkbar wird, d.h. wenn die Monochromatorspaltbreite (im Frequenzmaß) größer wird als die Filterhalbwertsbreite  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ .

Die Darstellung Fig. 5 ermöglicht es nun auch, bei einem experimentell ermittelten Verhältnis  $\overline{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  durch Ablesung an dem entsprechenden  $v$ -Wert aus der „gestörten“ Maximalintensität  $\bar{I}_m$  die wahre  $I_m$  zu ermitteln. — Die wahren Filtereigenschaften  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  und  $I_m$  sind, im Gegensatz zu den gestörten, deshalb von Interesse, weil sich aus ihnen bekanntlich Reflexionsvermögen  $R$  und Absorption  $A$  der Spiegelschichten bestimmen lassen. Denn nach (2); (3) ist (für senkrechte Inzidenz)

$$\Delta\Phi_{\frac{1}{2}} = \left(4\pi n d - 2 \frac{d\delta_r}{dv}\right) \Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{1-R}{\sqrt{R}}$$

$$\Phi_0 = 4\pi n d \nu_0 - 2\delta_{r0} = m \cdot 2\pi$$

also

$$\frac{1-R}{\sqrt{R}} = \left(m\pi + \delta_{r0} - \frac{d\delta_r}{dv} \cdot \nu_0\right) \cdot \frac{2\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}{\nu_0} \quad (14)$$

und nach (4) und  $R + T + A = 1$

$$I_m = \left(\frac{T}{1-R}\right)^2 = \left(1 - \frac{A}{1-R}\right)^2 \quad (15)$$

und damit also  $R$  und  $A$  berechenbar\*. (Bei dem von uns untersuchten, speziellen dielektrischen Interferenzfilter ist wegen der  $\lambda/2$ -Zwischenschicht  $m=1$  und für den Einfluß des Phasensprunges nach DUFOUR<sup>2</sup>  $\left(\delta_{r0} - \frac{d\delta_r}{dv} \cdot \nu_0\right) = 1,43\pi$  einzusetzen.)

Würde man die Berechnung von  $R$  und  $A$  aus den Werten  $\overline{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}$  und  $\bar{I}_m$  der Tabelle, Zeile 4 und 6 vornehmen, so erhielte man die in Zeile 8 und 9 angegebenen, stark differierenden und verfälschten Werte  $(1-R)$  und  $\bar{A}$ . Bei Auswertung über die wahren, aus der Fig. 5 ermittelten Werte  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  und  $I_m$  (Zeile 5 und 7) erhält man dagegen die in Zeile 10 und 11 angegebenen, gut übereinstimmenden Werte  $(1-R)$  und  $A$ .

Berechnet man übrigens aus  $\Delta\lambda_B$  (Zeile 2 in der Tabelle und der Filterbreite  $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$  die  $v$ -Werte (Zeile 3), so stellt man nur in erster Näherung eine Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven der Fig. 3 fest. Insbesondere für große  $v$  ergeben sich größere Abweichungen, die möglicherweise darauf beruhen, daß infolge von Linsenfehlern, Justierfehlern und ähnlichem die tatsächlich vorliegende spektrale Intensitätsverteilung des Monochromators keine ideale Dreiecksverteilung ist.

\* Wegen der Reflexionsverluste an Trägerflächen ist  $I_m$  in (15) je nach Zahl und Art der verwendeten Träger noch mit einem Faktor zu versehen; bei einem einzigen Glaträger z.B.  $I_m/0,92$ , denn von Trägerrückwand wie auch vom Filtersystem<sup>3</sup> wird je etwa 4% reflektiert.

<sup>2</sup> DUFOUR, C.: Rev. Opt. **31**, 1 (1952).

<sup>3</sup> LAGARDE, D., et R. DUPEYRAT: C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 1980 (1955).

### 3. Beliebige Intensitätsverteilungen des Meßlichts

Durch eine nähere Betrachtung der in (9) dargestellten Faltung läßt sich nun zeigen, daß die oben geschilderte Eliminierung des Einflusses der endlichen Spektralbreite nicht auf den Spezialfall einer dreieckförmigen Intensitätsverteilung beschränkt ist, sondern für nicht zu große Störungen allgemein gilt.

Durch eine Faltung der Filterkurve  $I(\nu - \nu_0)$  mit einer beliebigen Intensitätsverteilung des benutzten Spektralintervalles muß sich immer eine Ausgleicheung und Verflachung der Anstiege gegenüber der ursprünglichen Kurve ergeben. Das bedeutet auch für die Darstellung  $\bar{w}(\nu_z - \nu_0)$  eine Verringerung des Anstieges. Die Störung durch die Faltung wird nun weit außerhalb des Zentrums [dort, wo sich  $I(\nu - \nu_0)$  nur noch wenig ändert] sehr klein. Dort wird auch der Anstieg der Kurve  $\bar{w}(\nu_z - \nu_0)$  wieder allmählich auf den der ungestörten Geraden anwachsen.

Betrachten wir z.B. die Faltung einer Airy-Verteilung  $I(\nu - \nu_0)$  nach (1) bzw. (6) mit einer Apparatefunktion  $i(\nu - \nu_z)$ , die nicht — wie bisher angenommen — dreieckig ist mit der Basis  $2 \Delta \nu_B$  (bei Spaltabbildung 1:1), sondern rechteckig sein möge mit der Grundseite  $\Delta \nu_G$ . Eine solche Verteilung wird experimentell vorliegen, wenn die Breite des Eintrittsspalt es nach 0 geht und die des Austrittsspalt es das Spektralintervall  $\Delta \nu_G$  freigibt (oder auch umgekehrt). (Man überlegt sich leicht, daß bei beliebigem Spaltbreitenverhältnis im allgemeinen eine trapezförmige Intensitätsverteilung entsteht, deren mittlere spektrale Breite gleich dem  $\Delta \nu_G$  des breiteren der beiden Spalte ist.) Für eine Rechteckverteilung folgt aus (9) in Analogie zu (10)

$$\bar{I}(\nu_z - \nu_0) = I_m \frac{1}{v_G} \arctg \frac{v_G}{1 + u^2 - \frac{v_G^2}{4}}, \quad (16)$$

wobei

$$u = \frac{(\nu_z - \nu_0)}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}}, \quad v_G = \frac{\Delta \nu_G}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}}, \quad \nu_z = \text{Mitte des Rechtecks}$$

und für das Maximum

$$\bar{I}_m = I_m \cdot \frac{1}{v_G} \arctg \frac{v_G}{1 - \frac{v_G^2}{4}}. \quad (17)$$

Als ein Beispiel für eine ganz ausgefallene Intensitätsverteilung eines Spektralbereiches mögen zwei gleich starke, monochromatische Linien im Abstand  $\Delta \nu_L$  gewählt werden. Dann ergibt sich entsprechend

$$\bar{I}(\nu_z - \nu_0) = \frac{I_m}{2} \left( \frac{1}{1 + \left(u + \frac{v_L}{2}\right)^2} + \frac{1}{1 + \left(u - \frac{v_L}{2}\right)^2} \right), \quad (18)$$

wobei

$$u = \frac{(\nu_z - \nu_0)}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}}, \quad v_L = \frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}}, \quad \nu_z = \text{Mitte zwischen den Linien}$$

und für das Maximum

$$\bar{I}_m = \frac{I_m}{1 + \left(\frac{v_L}{2}\right)^2}. \quad (19)$$

Auch für das Rechteck und die Doppellinie als Apparateverteilung wurden die Größen  $\bar{I}_m/I_m$  und  $\bar{\Delta v}_{1/2}/\Delta v_{1/2}$  numerisch aus den Gln. (16), (17) bzw. (18), (19) als Funktion von  $v_G$  bzw.  $v_L$  berechnet und in die Fig. 5 eingetragen. Es zeigt sich nun, daß die für die verschiedenen Apparatefunktionen berechneten Werte  $\bar{I}_m/I_m$  den gleichen Wert haben, wenn  $v, v_G, v_L$  so gewählt werden, daß auch die Halbwertsbreitenverhältnisse  $\bar{\Delta v}_{1/2}/\Delta v_{1/2}$  gleich sind; vorausgesetzt, daß die Störung durch die Faltung nicht zu groß wird, d.h. für  $\bar{I}_m/I_m \approx 0,8$  oder  $v, v_G, v_L \approx 1$ . Trägt man also, unter Eliminierung der Parameter  $v, v_G, v_L$   $\bar{I}_m/I_m$  als Funktion von  $\bar{\Delta v}_{1/2}/\Delta v_{1/2}$  auf (Fig. 6), so nähern sich die drei Kurven für die

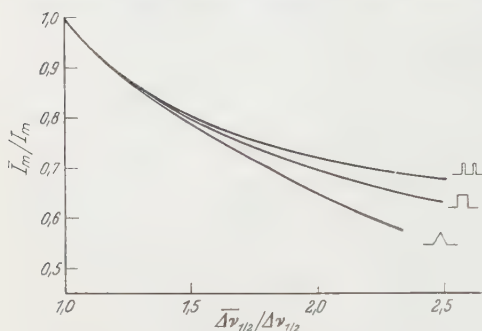


Fig. 6. Der Zusammenhang zwischen maximaler Durchlässigkeit und Halbwertsbreite bei verschiedenen Apparateverteilungen

ganz verschiedenen spektralen Verteilungen des Meßlichtes asymptotisch für  $\bar{I}_m/I_m \rightarrow 1$  und fallen für  $\bar{I}_m/I_m > 0,8$  praktisch zusammen. Man sieht leicht ein, daß die — bei beliebigem Spaltbreitenverhältnis — im allgemeinen trapezförmige Intensitätsverteilung eine Kurve ergeben würde, die zwischen der Kurve für das Rechteck und der für das Dreieck läge.

Da man aus der Darstellung  $\bar{w}(v_z - v_0)$ , wie schon oben erwähnt, sowohl die gestörte Halbwertsbreite  $\bar{\Delta v}_{1/2}$  (aus den Abszissenwerten für  $\bar{w}(v_z - v_0) = 1$ ) wie auch die ungestörte  $\Delta v_{1/2}$  (aus dem Anstieg in größerer Entfernung vom Zentrum) ermitteln kann, läßt sich, weitgehend unabhängig von der Spektralverteilung des Meßlichtes, auch das wahre Maximum einer Durchlässigkeitskurve ermitteln, selbst wenn die Breite des verwendeten Spektralbereiches in der gleichen Größenordnung wie die Halbwertsbreite der zu untersuchenden Filter liegt.

Dieses Verfahren dürfte besonders für Messungen an sehr schmalbandigen Interferenzfiltern in Spektralbereichen von Interesse sein, in denen das Auflösungsvermögen der verfügbaren Monochromatoren die Meßgenauigkeit stark begrenzt, oder in denen das Fehlen intensitätsstarker Kontinua oder genügend empfindlicher Strahlungsempfänger zu einer Verbreiterung des benutzten Spektralintervalls zwingt.

Für die Förderung dieser und weiterer Arbeiten durch Gewährung von Personalmitteln sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu großem Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

## Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien\*

### I. Präparation der Entladungsrohre und Meßapparatur

Von

HERBERT HEINRICH BRÖMER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

A special apparatus has been developed in order to produce an auroral afterglow and to measure the decay of light intensity of some afterglow emissions over several powers of ten. The preparation of different discharge tubes during which the air, the nitric oxide, and the Lewis-Rayleigh afterglow appear also is described. The corresponding spectra are given.

In Stickstoff-Sauerstoffgemischen sind verschiedene Nachleuchterscheinungen bekannt. Zahlreiche Untersuchungen führten zu einer Klassifizierung dieser Nachleuchtformen, die in der Literatur als „air afterglow“<sup>1</sup>, NO-Nachleuchten<sup>2</sup>, Lewis-Rayleigh-Nachleuchten<sup>3</sup> (L.R. NL.) und „auroral afterglow“<sup>4</sup> bekannt sind. Während die Elementarprozesse, die zur Lichtemission im Nachleuchten (NL.) anregen, für die ersten drei Nachleuchtformen schon weitgehend geklärt sind, besteht über die im auroral afterglow stattfindenden Stoßprozesse und Reaktionen noch Unsicherheit.

Das auroral afterglow wurde zuerst von KAPLAN<sup>5</sup> beschrieben. Es strahlt während einiger Sekunden mehrere Bandensysteme des  $N_2$  mit zeitlich wechselnden relativen Intensitäten aus. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der 1. neg. Gr. des  $N_2^+$ -Moleküliions ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ).

Zur Erzeugung und Untersuchung des auroral afterglow benutzte KAPLAN kugelförmige Entladungsgefäße mit seitlich angesetzten Al-Elektroden. Die Rohre wurden mit Gemischen von Stickstoff und

\* Die vorliegende Arbeit enthält die wichtigsten Ergebnisse einer vom Verfasser an der T.H. Braunschweig eingereichten Dissertation (Braunschweig 8. 11. 1958). Wesentliche Teile wurden auf der Physikertagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Neuenahr am 16. 4. 1958 vorgetragen [H. BRÖMER: Phys. Verh. 9, 23 (1958)].

<sup>1</sup> BROIDA, H. P., and A. G. GAYDON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A 222, 181 (1954).

<sup>2</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) 45, 671 (1934). — CARIO, G., u. U. STILLE: Z. Physik 107, 396 (1937).

<sup>3</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) 50, 390 (1936). — EVANS, H. C., u. C. A. WINKLER: Canad. J. Chem. 34, 1217 (1956).

<sup>4</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) 54, 176 (1938).

<sup>5</sup> KAPLAN, J.: Nature, Lond. 132, 1002 (1933).

Sauerstoff gefüllt und abgeschmolzen. Durch langdauernde, stromstarke Entladung präparierten sich die Entladungsrohre, d.h. sie durchliefen nacheinander verschiedene charakteristische Stadien (St.) der Entladung und des Nachleuchtens. Diese fortschreitende Präparation vom Ozon-Stadium über das NO-, L.R.- und Cyan-Stadium zum auroral-Stadium, wie KAPLAN sie nannte, wird durch Gasauflösung und Präparation der Wandungen erklärt. Dabei wird der Sauerstoff bevorzugt aufgezehrt, so daß schließlich reiner Stickstoff zurückbleibt.

In den Jahren 1933 bis 1948 hat KAPLAN durch Variation der Parameter wie Ausgangszusammensetzung der Gase, Druck, Entladungsbedingungen usw. eine Fülle von Beobachtungsmaterial gewonnen. Leider fehlen oftmals nähere Angaben über die zugehörigen Versuchsbedingungen, so daß auch aus diesem Grunde eine geschlossene Deutung des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht möglich war. — In einer zusammenfassenden Diskussion der experimentellen Arbeiten von KAPLAN und eigener Arbeiten haben CARIO und STILLE<sup>6</sup> die Notwendigkeit weiterer Experimente betont, zumal es anderen Experimentatoren nicht gelungen war,  $N_2^+$ -Ionen in Zeiten  $> 0,1$  sec nach Abschalten der erregenden Gasentladung zu beobachten.

Es wurde daher eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, ein auroral afterglow zu erzeugen und das zeitliche Abklingen verschiedener Emissionen in nachleuchtenden Gasen zu untersuchen.

### Versuchs- und Meßanordnung

a) **Füllung der Entladungsrohre.** Die Entladungsgefäße aus Duranglas wurden bei einer Temperatur von  $470^\circ\text{C}$  sorgfältig ausgeheizt und jeweils mit Gemischen von reinem Stickstoff und reinem Sauerstoff gefüllt und abgeschmolzen. Beide Gase wurden in der gleichen Apparatur durch Erhitzen von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  im Hochvakuum gewonnen. Eine massenspektrometrische Analyse\* des bei der Erhitzung von  $\text{NaNO}_2$  entstehenden Gemisches aus  $\text{N}_2$  und den verschiedenen Stickoxyden ergab eine Zusammensetzung von umgerechnet 87 Anteilen  $\text{N}_2$  und 13 Anteilen  $\text{O}_2$ .

Um Verunreinigungen durch Hahnfette möglichst auszuschließen, enthielt die verwendete Hochvakuumapparatur keinerlei Schliffe. Die Quecksilberdiffusionspumpe aus Duranglas war angeschmolzen, ihre Absperrung erfolgte durch einen Hg-Verschluß.

\* An dieser Stelle sei den Herren Dr. TAUBERT und Dr. FUCHS, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, für die freundliche Ausführung der Analyse besonders gedankt.

<sup>6</sup> CARIO, G., u. U. STILLE: Z. Physik **133**, 209 (1952).

Nach Angaben von RANSLEY und TALBOT<sup>7</sup>, HOFMANN und MAATSCH<sup>8</sup> werden durch Ausheizen die schädlichen  $H_2$ -Einschlüsse der verwendeten Reinstaluminiumelektroden (99,99%) beseitigt, so daß  $H_2$ -Verunreinigungen auszuschließen waren.

**b) Aufnahme der Spektren.** Zur Charakterisierung der verschiedenen Stadien war die Aufnahme von Spektren unerlässlich. Hierzu wurde ein 4-Prismen-Glasspektrograph großer Lichtstärke benutzt. Die Kollimatorbrennweite betrug 72 cm bei einem Objektiv der Öffnung 1:1,4 ( $f = 14$  cm). Es wurden Photoplatten der Fa. Perutz GmbH., München (Type Superomnia, 22/10° DIN) und der Kodak Limited, London (Scientific Plates Code Oaf) benutzt. Zur Belichtung von Nachleuchtaufnahmen wurde eine Sektorscheibe verwendet, die von einem Synchronmotor angetrieben wurde. Ihre Umlauffrequenz betrug  $0,5\text{ s}^{-1}$ . Die Sektorscheibe gestattete die Aufnahme von Nachleuchtspektren zu beliebigen Zeiten nach Abschalten der Entladung. Da die Photoplatte die gesamte während der Öffnungsdauer des Sektors auftreffende Strahlung integriert, läßt ein sehr lange geöffneter Sektor einen Intensitätsvergleich zwischen einer sehr schnell und einer sehr langsam abklingenden Strahlung nicht zu. Die Größe des Sektorenausschnittes mußte ebenfalls verändert und den jeweiligen Bedingungen angepaßt werden.

**c) Messung des zeitlichen Intensitätsverlaufes.** In Fig. 1 ist ein Blockdiagramm der Meßanordnung gegeben. Ein Hochspannungstransformator (50 Hz, 220 V,  $380\text{ V}/2 \times 6\text{ kV}$ , 3 kW) lieferte die Spannung für

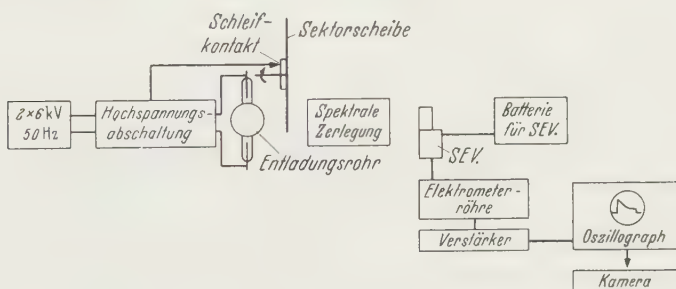


Fig. 1. Blockdiagramm der Meßanordnung

die anregende Entladung. Besondere Sorgfalt wurde dem einwandfreien Abschalten gewidmet, das hochspannungsseitig über die Gitter zweier Thyratrons erfolgte. Je eines der Thyratrons war dem Entladungsrohr parallel bzw. antiparallel geschaltet. Die Entladung erlosch, sobald die Thyratrons bei Abschalten der sperrenden Gitterspannungen zündeten und den Stromfluß des Entladungsrohres übernahmen. Durch

<sup>7</sup> RANSLEY, C.E., u. D.E. J. TALBOT: Z. Metallkde. **46**, 328 (1955).

<sup>8</sup> HOFMANN, W., u. J. MAATSCH: Z. Metallkde. **47**, 89 (1956).

einen verstellbaren Schleifring und einen Schleifkontakt, die mit der Sektorscheibe verbunden waren, wurde die Gitterspannung periodisch abgeschaltet. Kontaktschwingungen konnten also nur zu einer Unterbrechung der Entladung, nicht aber der Dunkelpause führen. Der Einwand, daß die aufgenommenen Nachleuchtspektren durch Licht der Entladung verfälscht sind, ist daher nicht möglich.

Die vom Entladungsrohr ausgehende Strahlung wurde nach Passieren der Sektorscheibe und spektraler Zerlegung (s. unten) über einen Photoelektronenvervielfacher (SEV, Type RCA 931A oder 1 P 21) mit angebauter Elektrometerröhre und einen Verstärker spezieller Bauart in Spannungsimpulse umgewandelt und den Vertikalplatten eines Philips Oszillographen (Type GM 3156) zugeführt.

Der Eingangswiderstand der Elektrometerröhre betrug  $5 \cdot 10^8 \Omega$ . Der Verstärker wurde, mit kleinen Abweichungen zur Anpassung an die gegebenen Verhältnisse nach einer von HUNTEN<sup>9</sup> angegebenen Schaltung gebaut. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 1 bis 1000 Hz. Die Linearität der Anordnung wurde durch definierte Schwächung eines einfallenden Lichtbündels mit zwei Polarisationsfolien geprüft. Die Maximalabweichung war kleiner als 1% der jeweiligen Strahlauslenkung. Der Verstärkungsfaktor der Anordnung konnte nur durch Variation der Batteriespannung für den SEV geändert werden. Die Anpassung der Lichtintensität erfolgte durch eine verstellbare Blende und mehrere Graufilter.

Infolge der Größe des Leuchtfleckes auf dem Oszillographenschirm betrug die Ablesunsicherheit 0,5 mm und blieb damit bei einem Maximalausschlag von 60 mm unter 1%. Dieser Wert wurde durch den Rauschpegel um den Faktor 2 bis 3 verschlechtert.

Um trotzdem Intensitätsänderungen von mehreren Zehnerpotenzen verfolgen zu können, wurde der gesamte Abklingvorgang mit Hilfe der Sektorscheibe in *Teilabschnitten* gemessen, die eine eindeutige Aneinanderfügung zu einer Gesamtkurve erlaubten. Die Verstärkung ließ sich der in den *Teilabschnitten* jeweils noch vorhandenen Intensität anpassen. — Da die Ausmessung nicht an einem Abklingvorgang erreicht werden konnte, war die Reproduzierbarkeit der Messungen besonders wichtig. Die Dauer der jedem Abklingvorgang vorausgehenden Entladung durfte zur Erzielung stabiler Verhältnisse eine Sekunde nicht unterschreiten.

*Kontinuierliche Meßmethode.* Bei kleinen Nachleuchtzeiten ( $< 10 \text{ sec}$ ) wurden die Teilabschnitte der Abklingfunktionen kontinuierlich gemessen. Durch Verstellung des mit der Sektorscheibe verbundenen Schleifringes konnte die Zeitdifferenz  $t_1 - t_0$  vom Ausschalten der anregenden Entladung zur Zeit  $t_0$  bis zur Freigabe des SEV bzw. des Spektrographenspaltes zur Zeit  $t_1$  verändert werden. Die Größe des Sektoren-

<sup>9</sup> HUNTEN, D.M.: Canad. J. Phys. **31**, 681 (1953).

ausschnittes wurde den jeweiligen Bedingungen angepaßt. In Fig. 2 wird ein so erhaltenes Oszillogramm gezeigt.

*Impulsmethode.* Konstanz im Verhalten des Verstärkers ließ sich relativ leicht durch die Begrenzung seiner unteren Frequenz auf 1 Hz erreichen. Um trotzdem sich über längere Zeiten erstreckende Abklingvorgänge ( $> 10$  sec) messen zu können, wurde eine Impulsmethode verwendet. Im Abstand von 2 sec gab die Sektorscheibe das Fenster des SEV für eine Impulsdauer von  $10^{-1}$  sec frei und gestattete damit eine

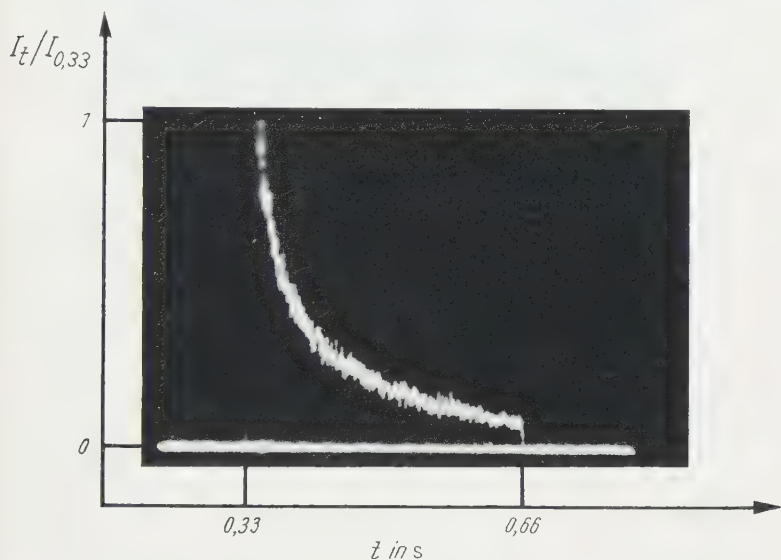


Fig. 2. Teilabschnitt des kontinuierlich gemessenen Abfalles der relativen Intensität  $I_t/I_{0,33}$  von Banden der 1. neg. Gr. des  $N_g^+$  im Zeitintervall  $t = 0,33$  sec bis  $t = 0,66$  sec nach Abschalten der Entladung

punktwise Ausmessung der Abklingfunktion. Fig. 3 zeigt ein so erhaltenes Oszillogramm. Durch Freigabe des Strahlenganges zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten der Entladung und Anpassung der Verstärkung an die jeweils vorhandene Intensität war auch hier eine Messung der Abklingfunktion in einzelnen Teilabschnitten über mehrere Zehnerpotenzen möglich.

*Spektrale Zerlegung.* Die spektrale Zerlegung und Isolierung der einzelnen Emissionen erfolgte nach zwei Verfahren:

α) Es wurde der zur Aufnahme der Spektren verwendete Spektrograph benutzt. In der Bildebene waren Blenden angebracht, so daß nur die gewünschten Emissionen den SEV erreichen konnten.

β) Es wurden geeignete Farb- und Interferenzfilter in den Strahlengang gebracht, so daß auch hier nur die jeweils gewünschten Emissionen den SEV erreichen konnten.

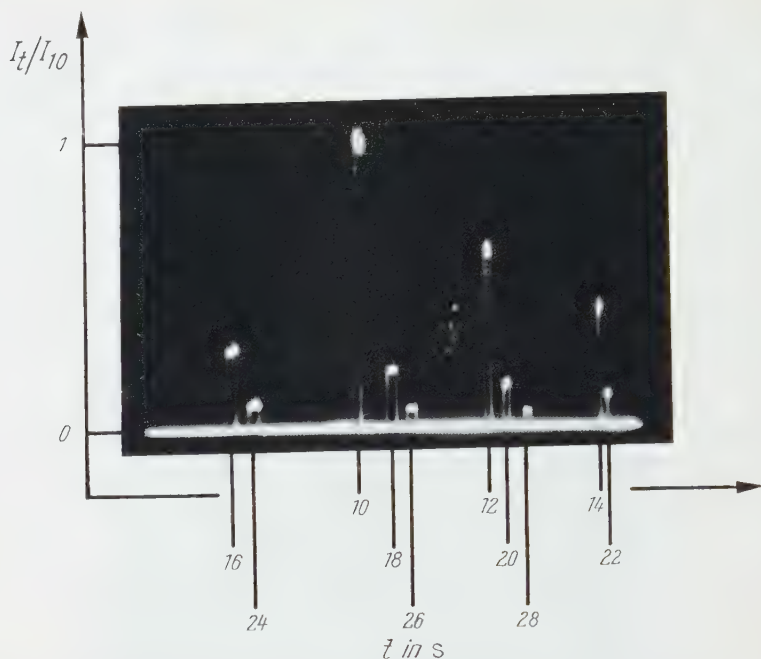


Fig. 3. Teilabschnitt des mit der Impulsmethode gemessenen Abfalles der relativen Intensität  $I_t/I_{10}$  von Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  von  $t = 10$  sec bis  $t = 28$  sec nach Abschalten der Entladung. Der Elektronenstrahl ist dreimal über den Bildschirm gelaufen

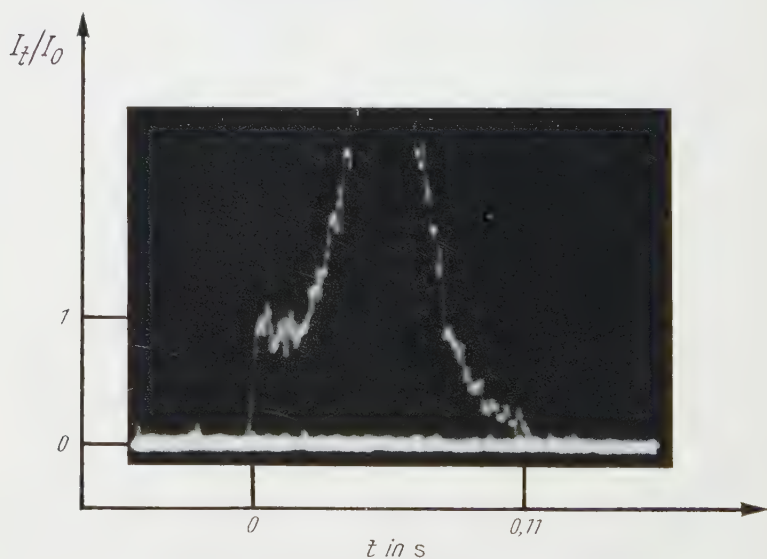


Fig. 4. Oszillogramm des Wiederanstiegs der relativen Intensität  $I_t/I_0$  von Banden der 1. pos. Gr. des N im Zeitintervall  $t = 0$  sec bis  $t = 0,11$  sec nach Abschalten der Entladung in einem auroral-Stadium (flash)

Die zweite Methode ist um etwa zwei Zehnerpotenzen lichtstärker, da weiter geöffnete Bündel und ausgedehntere Spalte benutzt werden

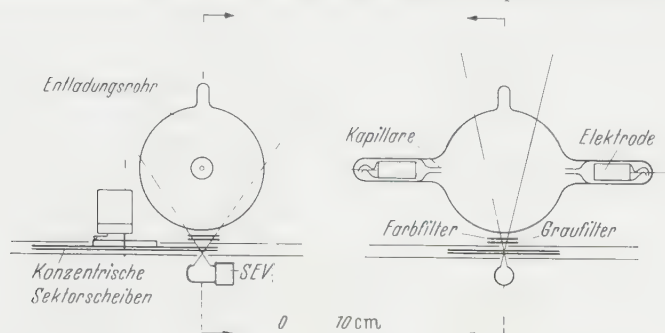


Fig. 5. Räumliche Anordnung von Entladungsrohr, Filtern, Blenden, Sektorscheiben und SEV

konnten. Auch bei ausgedehnteren Spalten mußte die Öffnungszeit hinreichend kurz und der Anstieg auf den Oszillogrammen hinreichend steil sein. Bei vorgegebener Entladungsdauer wurde dies durch die Verwendung zweier konzentrischer Sektorscheiben erreicht, deren Drehzahlverhältnis konstant war. Fig. 5 zeigt halbschematisch die räumliche Anordnung des Entladungsrohres. — Beide Methoden der spektralen Zerlegung führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Dies zeigen die Meßkurven der Fig. 6 und 7, die auch als Beispiele für das Funktionieren der Meßapparatur dienen sollen. Die Meßkurven stellen den Intensitätsabfall von Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ) und der 1. neg. Gr. des  $N_2^+$  dar. Der sehr niedrige Gasdruck wird auf  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr geschätzt. Abweichend von Fig. 6 beginnt das NL. in

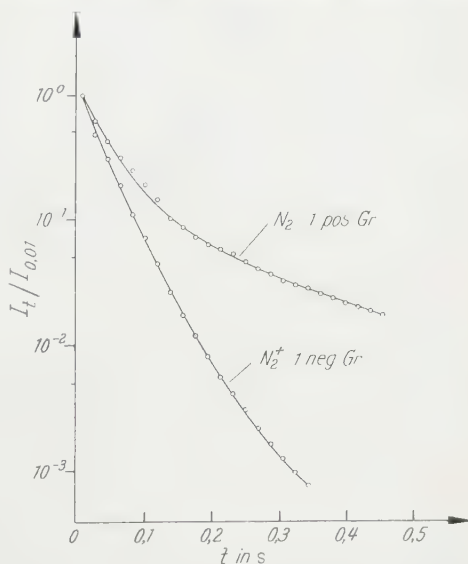


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $I_t/I_{0,01}$  für Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  und der 1. neg. Gr. des  $N_2^+$  in einem auroral-Stadium. Die Abtrennung der störenden Emissionen erfolgte mit Hilfe des Spektrographen. Die Übergänge (10,6), (11,7) und (12,8) der 1. pos. Gr. bzw. (0,2) bis (5,7) der 1. neg. Gr. trugen zu der gemessenen Intensität bei.  $t = 0$ : Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung.  $I_t/I_{0,01}$ : Relative Intensität der Banden bezogen auf die Intensität  $I_{0,01}$  im Zeitpunkt  $t = 0,01$  sec

Fig. 7 mit nahezu horizontalen Tangenten. Obwohl die in Fig. 7 dargestellten Messungen unmittelbar anschließend vorgenommen wurden,

entsprechen sie nicht exakt gleichem Präparationsstadium. Das Entladungsrohr befand sich auf dem Wege zur Ausbildung eines „flash“ (s. unten), als dessen erstes Anzeichen die horizontalen Tangenten der Abklingfunktionen in Fig. 7 anzusehen sind.

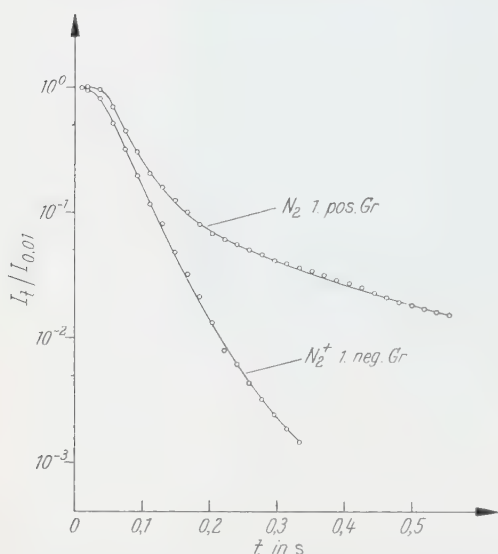


Fig. 7. Wiederholung der Messungen der Fig. 6, jedoch erfolgte die Abtrennung der störenden Emissionen mit Hilfe von Filtern

Es wurden zwei Interferenzfilter der Fa. Balzers, Lichtenstein, benutzt. Mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei 585 nm und einer Halbwertsbreite von 23 nm war das eine für die Übergänge (10,6), (11,7) und (12,8) der 1. pos. Gr. durchlässig. Das andere, ein Breitbandfilter (Type Filtraflex DT blau), war im Bereich von 395 nm bis 480 nm für die Sequenzen  $\Delta v = 0, 1, 2$  der 1. neg. Gr. durchlässig. Bei niedrigem Druck traten in diesem Bereich keine störenden Banden der 2. pos. Gr. des  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  auf.

### Beobachtungen bei der Präparation der Entladungsrohre

Das bei KAPLAN beschriebene in der Reihenfolge sehr unterschiedliche Auftreten des Cyan-Stadiums hat seine Ursache in der zufälligen Befreiung von Kohlenstoffbestandteilen der Elektroden. Das Auftreten eines Cyan-Stadiums wurde daher im Rahmen dieser Arbeit als unerwünschte Verunreinigung betrachtet.

Für ein auf das auroral-Stadium folgendes „dark stage“ konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Das Verschwinden des auroral afterglow dürfte durch den sich zuletzt einstellenden sehr geringen Druck verursacht werden. Bald nach dem Aufhören des Nachleuchtens wurde das Einsetzen von Stoßentladungen beobachtet, ein Zeichen dafür, daß der Gasdruck unter den zur Aufrechterhaltung einer Glimmentladung notwendigen Wert gesunken war. Infolgedessen beschränkt sich die Behandlung der experimentellen Beobachtungen auf das airglow-, NO-, L.R.- und auroral-Stadium, die alle beobachtet und untersucht worden sind. Das airglow-Stadium ist mit dem von KAPLAN als Ozon-Stadium bezeichneten identisch.

Die Beobachtungen zeigen eindeutig, daß der jeweilige Sauerstoffpartialdruck der entscheidende Parameter für das Auftreten der verschiedenen Stadien ist. Die Reihenfolge der Aufzählung und Beobachtung entspricht abnehmendem Sauerstoffpartialdruck. Ein auroral-Stadium tritt nur bei reinstem Stickstoff auf.

Aus der unterschiedlichen Lebensdauer der untersuchten Entladungsrohre muß gefolgert werden, daß die Aufzehrung des Stickstoffs durch die Entladung in Gegenwart von Sauerstoff wesentlich schneller vor sich geht.

Tabelle. Bei der Präparation eines sauerstoffreichen und eines sauerstoffarmen Entladungsrohres beobachtete Entladungsdauern, Spannungs- und Stromwerte (Kugelvolumen 2 Liter)

Doppelpfeile kennzeichnen die Dauer der Stadien, Pfeile die der Zwischenzustände

	airglow-	NO-		L.R.-		auroral-	
	Stadien						
Füllung:							
2,6 Torr N <sub>2</sub>	← 87 Std →	← 1 Std →	nicht beob.	nicht beob.	← 1/2 Std →	← 1 Std →	← 2 Std →
3,4 Torr O <sub>2</sub>	U = 1560 V				U = 1000 V		
	I = 105 mA				I = 150 mA		
Füllung:							
8,7 Torr N <sub>2</sub>	← 25 Std →	← 1 Std →	← 1 Std →	← 1/2 Std →	← 3 Std →	← 2 Std →	← 435 Std →
1,3 Torr O <sub>2</sub>	U = 3350 V				U = 1700 V		
	I = 53 mA				I = 110 mA		

Das bedeutet: Wird bei der Füllung verschiedener Entladungsrohre der Stickstoffpartialdruck konstant gehalten, so hängt der Stickstoffpartialdruck, bei dem die Rohre die verschiedenen Stadien erreichen, vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Die Entladungsrohre sollen nun je nach ihrer Füllzusammensetzung in sauerstoffreiche und sauerstoffarme Rohre unterteilt werden.

Bei sauerstoffreichen Rohren besteht eine gute Beobachtungsmöglichkeit des ausgedehnten airglow-Stadiums und, bei geringem Druck, des auroral-Stadiums. Bei sauerstoffarmen Rohren ist das Auftreten des airglow-Stadiums nur kurz. Es besteht eine gute Beobachtungsmöglichkeit des NO-, L.R.- und auroral-Stadiums. Letzteres wird bei höherem Druck erreicht.

Die Tabelle soll eine Übersicht über den Präparationsverlauf zweier Entladungsrohre geben. Es sind die Entladungsdauern angegeben, während derer ein Stadium beobachtet wird und die notwendig sind, ein Rohr nach Ende eines Stadiums in das darauffolgende Stadium zu über-

führen. Brennspannung  $U$  und Entladungsstromstärke  $I$  ändern sich während der ganzen Lebensdauer eines Rohres ohne Änderung der äußeren Schaltelemente.

In Fig. 8 sind Spektren zusammengefaßt, die das airglow- und auroal-Stadium eines sauerstoffreichen Rohres kennzeichnen. Bei Rohren

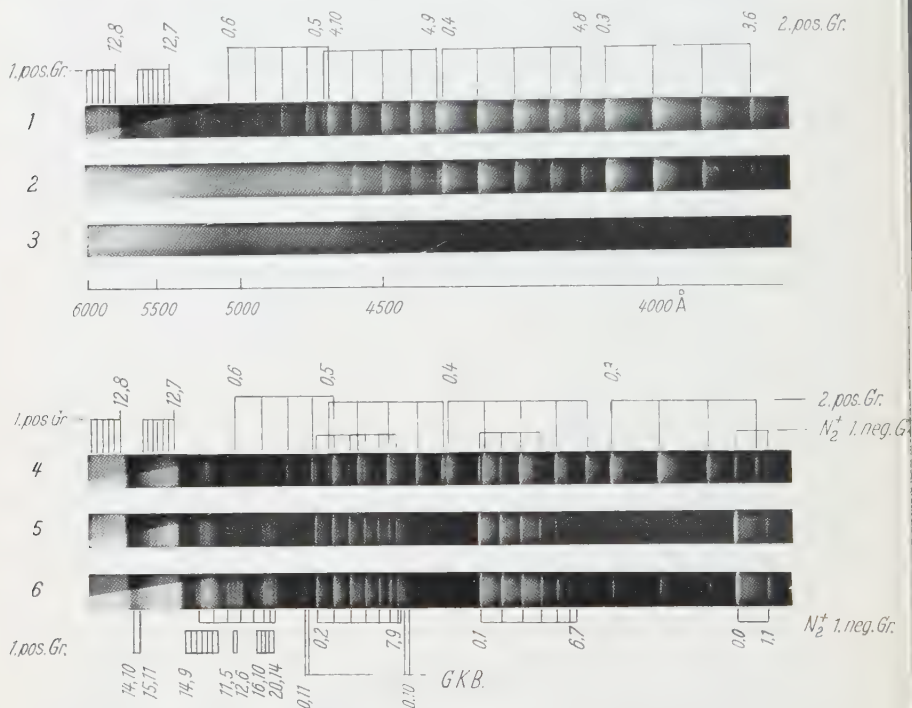


Fig. 8. Entladungs- und Nachleuchtspektren eines sauerstoffreichen Rohres im airglow-Stadium (1, 2, 3) und im auroal-Stadium bei niedrigem Druck (4, 5, 6). 1 Entladungsspektrum der Kapillaren; B. Z. 30 sec. 2 Entladungsspektrum der Kugelmittle; B. Z. 2 Std. 3 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t=0,04$  sec bis  $t=0,15$  sec; B. Z. 35 Std. 4 Entladungsspektrum der Kapillaren; B. Z. 7 sec. 5 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t=0,02$  sec bis  $t=0,13$  sec; B. Z. 2 Std und 45 min. 6 Entladungsspektrum der Kugelmittle; B. Z. 30 sec

dieses Types (Tabelle, Reihe 1) wurde kein NO-NL. beobachtet. Zwischen airglow-St. und L.R.-St. lag nur eine Präparationsspanne, in der kein NL. sichtbar war. In der Mitte des darauffolgenden auroal-St. kam es zu einem Wiederanstieg der Intensität des NL. Zeitweise erreichte dieses Maximum des NL. fast die Helligkeit der Entladung. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das von KAPLAN erwähnte „flash-glow“. In Fig. 4 ist ein Oszillogramm des Wiederanstiegs der Intensität von Banden der 1. pos. Gr. wiedergegeben.

Die Spektren 4 bis 6 der Fig. 8 kennzeichnen den Zustand des flash glow. Im Nachleuchtspektrum 5 erkennt man die Strahlung des  $N_2^+$ -

Moleküliön. Auch die Übergänge der 1. pos. Gr. mit  $v' > 12$  erscheinen im Nachleuchten, wenn auch nur schwach. Die in der Entladung beobachteten Banden der 2. pos. Gr. fehlen im NL. Als Besonderheit muß angemerkt werden, daß die Intensitätsverteilung der 1. pos. Gr. gleich-

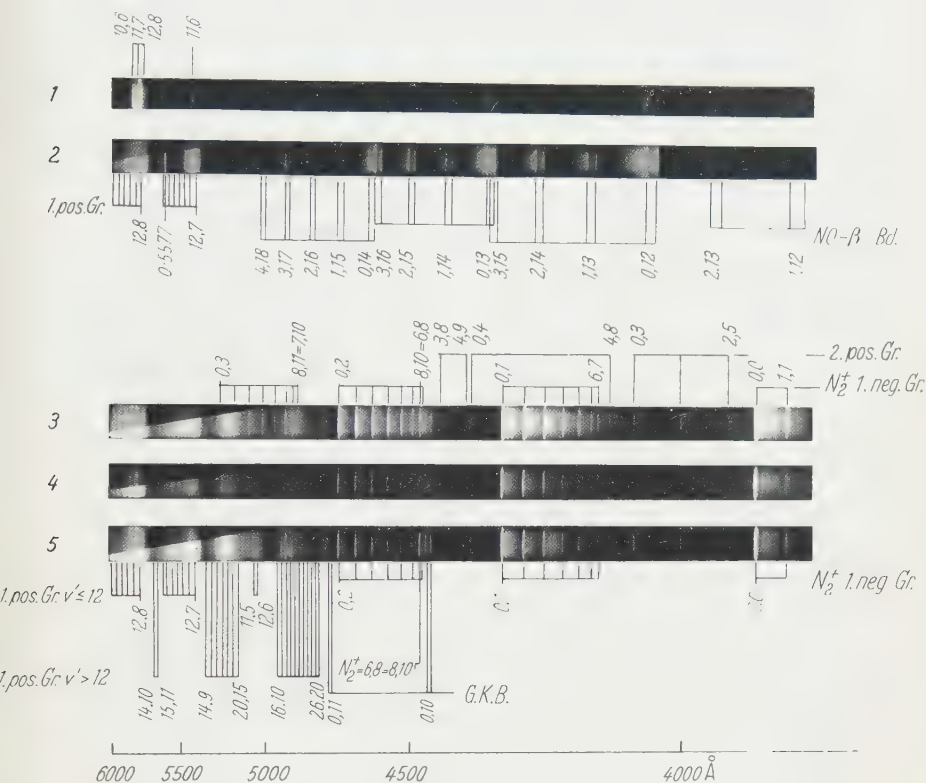


Fig. 9. Entladungs- und Nachleuchtspektren eines sauerstoffarmen Rohres im NO-Stadium (1, 2) und im auroral-Stadium bei höherem Druck (3, 4, 5). 1 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t = 0,05$  sec bis  $t = 0,16$  sec; B.Z. 2 Std. 2 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t = 0,07$  sec bis  $t = 0,87$  sec; B.Z. 1 Std und 50 min. 3 Entladungsspektrum der Kugelmittle; B.Z. 30 sec. 4 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t = 0,05$  sec bis  $t = 0,16$  sec; B.Z. 40 min. 5 NL.-Spektrum im Teilabschnitt  $t = 0,4$  sec bis  $t = 0,51$  sec; B.Z. 45 Std

mäßig wie in der Entladung ist. Die im Lewis-Rayleigh-NL. betonten Niveaus  $v' = 10, 11, 12$  sind der Intensität nach eingeordnet.

Die Spektren der Fig. 9 gehören zu einem sauerstoffarmen Entladungsrohr (Reihe 2 der Tabelle): Auf den Nachleuchtspektren 1 und 2 erkennt man außer den Banden der 1. pos. Gr. und den NO- $\beta$ -Banden ( $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ ) auch die grüne Sauerstofflinie O I. Visuell konnte man das blaue NO-NL. und das gelbe L.R.NL. etwa 30 sec lang beobachten.

Die in Fig. 9 anschließenden Spektren 3 bis 5 kennzeichnen ein auroral-St. bei höherem Druck. Hier wurde kein Intensitätsmaximum

des NL. beobachtet. Das Entladungsspektrum 3 der Kugelmittle zeigt sehr stark die Banden der 1. neg. Gr., die kräftiger als die 1. pos. Banden erscheinen. Die Emissionen der 2. pos. Gr. sind in der Entladung nur schwach vertreten. Im NL. ist die Intensitätsverteilung der 1. pos. Gr. nicht gleichmäßig wie in der Entladung. Die Übergänge vom 10., 11. und 12. Schwingungsquant des  $B^3\Pi_g$ -Zustandes erscheinen schwach betont. Die Emissionen der 2. pos. Gr. sind kaum zu erkennen. Vergleicht man Spektrum 4 mit dem in einem späteren Zeitpunkt aufgenommenen NL.-Spektrum 5, so erkennt man, daß die Intensität der 1. neg. Banden des  $N_2^+$ -Ions zeitlich schneller abfällt, als die Intensität der vom neutralen Stickstoffmolekül ausgestrahlten Emissionen der 1. pos. Gr., der 2. pos. Gr. und der Goldstein-Kaplan-Banden ( $C' \rightarrow B^3\Pi_g$ ). Dies gilt auch für die „höheren“ Glieder der 1. pos. Gr., deren Ausgangszustand ( $B^3\Pi_g$ ) bis zum 26. Schwingungsquant angeregt wird. In Spektrum 5 fällt die unverhältnismäßig große Intensität des Überganges  $(6,8) = (8,10)$  der 1. neg. Gr. auf, woraus man auf eine bevorzugte Besetzung der Schwingungsniveaus mit  $v' = 6$  und  $v' = 8$  des  $B^2\Sigma_u^+$ -Zustandes im NL. schließen könnte.

Das auroral afterglow war bei höherem Druck langdauernder. Negative Banden des  $N_2^+$  ließen sich noch 0,5 sec nach Abschalten der Entladung im Spektrum nachweisen. Visuell war das NL. 2,5 sec lang beobachtbar.

Über das zeitliche Abklingen des Nachleuchtens im airglow-, NO-, Lewis-Rayleigh- und auroral-Stadium wird in zwei weiteren Teilen dieser Arbeit berichtet werden.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. G. CARIO und Herrn Professor Dr. U. STILLE, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die fördernde Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Der Research Corporation, New York, sei für die Unterstützung der Arbeiten besonders gedankt.

### Berichtigung

zu der Arbeit W. BRENIC, „Gebundene Paare in Fermi-Flüssigkeiten“, erschienen in „Z. Physik“ **156**, 525—533 (1959).

Gl. (27) muß richtig heißen:

$$A = 4 \exp \left\{ \frac{\pi}{k_f c} - 2 - \left[ \alpha - \frac{k_f (k_f c)^2}{\pi m^* v_f (1 - 2 c q(c))} \right]^{-1} \right\}.$$

Die Literaturzitate sind zu ergänzen durch die kurz nach Einsendung des Manuskriptes der obigen Veröffentlichung erschienene Arbeit: V. J. EMERY, Nucl. Phys. **12**, 69 (1959), in welcher die Bedingungen für das Auftreten von Lösungen der homogenen Bethe-Goldstone-Gleichung genauer untersucht werden, ohne den Wert von  $A$  zu bestimmen.

## Autorenverzeichnis des 157. Bandes

- BRENIG, W., Berichtigung zu: Gebundene Paare in Fermi-Flüssigkeiten. Erschienen in Bd. 156, S. 525—533 (1959). S. 612.
- BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. I. Präparation der Entladungsröhre und Meßapparatur. S. 601.
- BUYS, W. L., Some experimental results on the angular intensity distributions of backscattering and transmission from an isotropic  $P^{32}$   $\beta$  source on thick and thin plane scattering media. S. 478.
- DAS SARMA, J. M., Band Spectrum of Manganese Oxide (MnO). S. 98.
- DIETRICH, W., und H. SEILER, Energieverteilung von Elektronen, die durch Ionen und Elektronen in Durchstrahlung an dünnen Folien ausgelöst werden. S. 576.
- DIETZ, K., und G. HÖHLER, Über die Verträglichkeit einer Dispersionsrelation für die Pion-Nukleon-Streuung mit den experimentellen Daten. S. 362.
- EICHLER, J., und G. JACOB, Zweiquanten-Übergänge in isomeren Kernen. S. 286.
- FELDTKELLER, E., Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen. S. 65.
- FICK, E., Quantenstatistik eines Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. S. 407.
- FISCHER, K., Die Temperaturabhängigkeit der Struktur punktförmiger Fehlstellen in kubischen Kristallgittern. S. 198.
- FLAMMERSFELD, A. s. GUBERNATOR, K. S. 522.
- FLAMMERSFELD, A. s. KRAUSE, I. Y., W.-D. SCHMIDT-OTT und K.-W. HOFFMANN. S. 106.
- GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität der Elektronen in Silizium, Germanium und Indiumarsenid. S. 335.
- Die magnetische Suszeptibilität der Defektelektronen in Silizium und Germanium. S. 490.
- GUBERNATOR, K., und A. FLAMMERSFELD, Berichtigung zu: Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Kupfer, Silber und Gold. Erschienen in Bd. 156, S. 179—188 (1959). S. 522.
- HÄRDTL, K. H., Das Abklingen der Lumineszenz von ZnS/Cu, ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn bei Anregung mit 60-keV- $H_2^+$ -Ionenimpulsen. S. 316.
- HASSE, J., Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten. S. 166.
- HANSZEN, K.-J., Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen. Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen. S. 523.
- HAUPT, U., Über Temperaturabhängigkeit und Form der langwelligsten Excitonenbande in KJ-Kristallen. S. 232.
- HECKMANN, P. H., Richtungsabhängigkeit der Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen beim Beschuß mit  $\alpha$ -Strahlen. S. 139.
- HEY, P., Messung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Silizium I-, Silizium II- sowie einiger Chlor I- und Chlor II-Linien. S. 79.
- HÖHLER, G., und A. MÜLLENSIEFEN, Über die Berechnung der Photoerzeugung von  $\pi^0$  aus Streudaten. S. 30.
- und A. MÜLLENSIEFEN, Störungstheoretische Berechnung der Selbstenergie und der Masse des Polarons. S. 159.
- s. DIETZ, K. S. 362.
- HOFFMANN, K.-W. s. KRAUSE, I. Y., W.-D. SCHMIDT-OTT und A. FLAMMERSFELD. S. 106.
- JACOB, G. s. EICHLER, J. S. 286.
- JORDAN, P., Zum gegenwärtigen Stand der Diracschen kosmologischen Hypothesen. S. 112.
- KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften von Interferenzfiltern bei Messung mit endlich breiten Spektralbereichen. S. 592.

- KRAMER, H., Dielektrische Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen mit Millimeterwellen. S. 134.
- KRAUSE, I. Y., W.-D. SCHMIDT-OTT, K.-W. HOFFMANN und A. FLAMMERSFELD, Das Gammaskpektrum des  $^{81}_{34}\text{Se}$ . S. 106.
- KREBS, K. s. KOPPELMANN, G. S. 592.
- KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. I. Die Mathematische Theorie des Hamilton-Operators. S. 433.
- Statistische Gewichte für ein System vieler Teilchen mit beliebigen Spins. S. 554.
- Zur Theorie der Wignerschen Supermultipletts. S. 558.
- KRÜGER, L., Nachprüfung der Paritätserhaltung in starken Wechselwirkungen durch  $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationen und  $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen. S. 369.
- KULENKAMPFF, H., Eine einfache Ableitung für die Voreilung des Intensitäts-Maximums bei der Röntgen-Bremsstrahlung. S. 282.
- M. SCHEER und E. ZEITLER, Ergänzungen zur Sommerfeldschen Theorie der Röntgen-Bremsstrahlung. S. 275.
- LOTHE, J., Die Bordoni-Relaxation, Kritik der Donthschen Theorie. S. 457.
- MAECKER, H., Über die Charakteristiken zylindrischer Bögen. S. 1.
- MAGUN, S. s. WALZ, E. S. 266.
- MAYER-KUCKUK, TH., R. NIERHAUS und U. SCHMIDT-ROHR, Nachweis eines Fermi-Anteils beim  $\beta$ -Zerfall des  $\text{Ar}^{41}$  durch Polarisations-Korrelations-Messungen. S. 586.
- MENOLD, R., Die Exoelektronen-Emission (Kramer-Effekt) von Zinkoxyd. S. 499.
- MÖNCH, W., und W. SANDER, Messung der Fehlordnungenergie an abschreckend kondensiertem Kupfer bei tiefer Temperatur. S. 149.
- MÜLLENSIEFEN, A. s. HÖHLER, G. S. 30, 159.
- NIERHAUS, R. s. MAYER-KUCKUK, TH., und U. SCHMIDT-ROHR. S. 586.
- PAULY, H., Die Kleinwinkelstreuung bei Stößen zwischen neutralen Atomen. S. 54.
- PETZOLD, J., Zum Anfangswertproblem zerfallender Zustände. S. 122.
- RAMACHANDRA RAO, B. s. SATYANARAYANA MURTY, J. S. 189.
- RICHTER, K., Die Trägervermehrung einer Lawine mit Eigenraumladung. S. 130.
- ROTHER, H., Diffusionsbestimmte Feldinstabilitäten in Gasen unterhalb der statischen Durchbruchfeldstärke. S. 326.
- RÜHL, W., Über einen Einfluß adsorbierter Gase auf die Supraleitung dünner Thalliumschichten. S. 247.
- SACHS, R. K., Propagation laws for null and type III gravitational waves. S. 462.
- SANDER, W. s. MÖNCH, W. S. 149.
- SATYANARAYANA MURTY, J., and B. RAMACHANDRA RAO, Diffraction of Light by Superposed Ultrasonic Waves. S. 189.
- SCHARMANN, A., Messung von Lumineszenzabklingzeiten anorganischer Leuchtstoffe bei Anregung mit Ionen. S. 301.
- SCHEER, M. s. KULENKAMPFF, H., und E. ZEITLER. S. 275.
- SCHMIDT-OTT, W.-D. s. KRAUSE, I. Y., K.-W. HOFFMANN und A. FLAMMERSFELD. S. 106.
- SCHMIDT-ROHR, U. s. MAYER-KUCKUK, TH., und R. NIERHAUS. S. 586.
- SCHWIRZKE, F., Ionisierungs- und Umladequerschnitte von Wasserstoff-Atomen und Ionen von 9 bis 60 keV in Wasserstoff. S. 510.
- SEIDL, R., Die Exoelektronenemission von Germanium. S. 568.
- SEILER, H. s. DIETRICH, W. S. 576.
- STICHEL, P., Polarisation und Zeitumkehrinvarianz in starken Wechselwirkungen. S. 89.
- WALZ, E., und S. MAGUN, Die mechanische Relaxation in  $\text{Eis-NH}_4\text{F}$ -Mischkristallen. S. 266.
- WILKING, S., Kernresonanz in schwachen Magnetfeldern. Kernverstärker. S. 384.
- Mehrquantenübergänge von Protonen. S. 401.
- ZEHENDER, O., Polarisation der Kernresonanzfluoreszenz bei Germanium 74. S. 219.
- ZEITLER, E. s. KULENKAMPFF, H., und M. SCHEER. S. 275.

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

NOV 30 1959

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

157. BAND, 1. HEFT

MIT 60 FIGUREN IM TEXT  
(ABGESCHLOSSEN AM 15. OKTOBER 1959)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1959

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an andere Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewöhnlichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Warnemarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autoren verbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität  
Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag**

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

## 157. Band

## Inhalt

## 1. Heft

MAECKER, H., Über die Charakteristiken zylindrischer Bögen. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juni 1959) . . . . .	1
HÖHLER, G., und A. MÜLLENSEIFFEN, Über die Berechnung der Photoerzeugung von $\pi^0$ aus Streudaten. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Juli 1959) . . . . .	2
PAULY, H., Die Kleinwinkelstreuung bei Stößen zwischen neutralen Atomen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juli 1959) . . . . .	3
FELDTKELLER, E., Struktur und Widerstand sehr stark gestörter Kupferschichten bei tiefen Temperaturen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1959) . . . . .	6
HEY, P., Messung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten einiger Silizium I-, Silizium II- sowie einiger Chlor I- und Chlor II-Linien. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1959) . . . . .	7
STICHEL, P., Polarisation und Zeitumkehrinvarianz in starken Wechselwirkungen. (Eingegangen am 10. August 1959) . . . . .	8
DAS SARMA, J. M., Band Spectrum of Manganese Oxide (MnO). With 6 Figures in the text. (Received April 1, 1959) . . . . .	9
KRAUSE, I. Y., W.-D. SCHMIDT-OTT, K.-W. HOFFMANN und A. FLAMMERSFELD, Das Gammaskpektrum des $^{34}\text{Se}^{81}$ . Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juli 1959) . . . . .	10
JORDAN, P., Zum gegenwärtigen Stand der Diracschen kosmologischen Hypothesen. (Eingegangen am 20. Juli 1959) . . . . .	11
PETZOLD, J., Zum Anfangswertproblem zerfallender Zustände. (Eingegangen am 27. Juli 1959) . . . . .	12
RICHTER, K., Die Trägervermehrung einer Lawine mit Eigenraumladung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . .	13
KRAMER, H., Dielektrische Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen mit Millimeterwellen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1959) . . . . .	13

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

DEC 18 1959  
Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

157. BAND, 2. HEFT

MIT 59 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. OKTOBER 1959)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1959

## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerlichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Warnmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichungen besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830301,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

### 157. Band

### Inhalt

### 2. Heft Seite

- HECKMANN, P. H., Richtungsabhängigkeit der Szintillations-Lichtausbeute von Anthracen beim Beschuß mit  $\alpha$ -Strahlen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juli 1959) . . . . . 139
- MÖNCH, W., und W. SANDER, Messung der Fehlordnungenergie an abschreckend kondensiertem Kupfer bei tiefer Temperatur. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . . 145
- HÖHLER, G., und A. MÜLLENSIEFEN, Störungstheoretische Berechnung der Selbstenergie und der Masse des Polarons. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1959) 159
- HASSE, J., Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . . 166
- SATYANARAYANA MURTY, J., and B. RAMACHANDRA RAO, Diffraction of Light by Superposed Ultrasonic Waves. With 5 Figures in the text. (Received July 4, 1959) . . . 189
- FISCHER, K., Die Temperaturabhängigkeit der Struktur punktförmiger Fehlstellen in kubischen Kristallgittern. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1959) . . 198
- ZEHENDER, O., Polarisation der Kernresonanzfluoreszenz bei Germanium 74. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Juli 1959) . . . . . 219
- HAUPT, U., Über Temperaturabhängigkeit und Form der langwelligsten Excitonenbande in KJ-Kristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1959) . . . . 232
- RÜHL, W., Über einen Einfluß adsorbierter Gase auf die Supraleitung dünner Thalliumschichten. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. August 1959) . . . . . 247
- WALZ, E., und S. MAGUN, Die mechanische Relaxation in Eis-NH<sub>4</sub>F-Mischkristallen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. August 1959) . . . . . 266

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

*Postverlagsort Berlin*

*- chem*

# ZEITSCHRIFT FÜR JAN 13 1960 PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

157. BAND, 3. HEFT

MIT 31 FIGUREN IM TEXT  
(ABGESCHLOSSEN AM 16. NOVEMBER 1959)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG  
1959

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis eines Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an andere Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerkschaftlichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Warnemarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag**

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 04,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

## 157. Band

## Inhalt

	3. Heft
KULENKAMPFF, H., M. SCHEER und E. ZEITLER, Ergänzungen zur Sommerfeldschen Theorie der Röntgen-Bremstrahlung. (Eingegangen am 17. August 1959) . . . . .	2
KULENKAMPFF, H., Eine einfache Ableitung für die Voreilung des Intensitäts-Maximums bei der Röntgen-Bremstrahlung. (Eingegangen am 17. August 1959) . . . . .	2
EICHLER, J., und G. JACOB, Zweiquanten-Übergänge in isomeren Kernen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1959) . . . . .	21
SCHARMANN, A., Messung von Lumineszenzabklingzeiten anorganischer Leuchtstoffe bei Anregung mit Ionen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1959) . . . . .	30
HÄRDTL, K. H., Das Abklingen der Lumineszenz von ZnS/Cu, ZnS/S, ZnS/Zn und ZnO/Zn bei Anregung mit 60-keV-H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Ionenimpulsen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1959) . . . . .	31
ROTHER, H., Diffusionsbestimmte Feldinstabilitäten in Gasen unterhalb der statischen Durchbruchfeldstärke. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juni 1959) . . . . .	32
GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität der Elektronen in Silizium, Germanium und Indiumarsenid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juni 1959) . . . . .	3
DIETZ, K., und G. HÖHLER, Über die Verträglichkeit einer Dispersionsrelation für die Pion-Nukleon-Streuung mit den experimentellen Daten. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. August 1959) . . . . .	30
KRÜGER, L., Nachprüfung der Paritätserhaltung in starken Wechselwirkungen durch $\beta$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationen und $\gamma$ - $\gamma$ -Korrelationen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. August 1959) . . . . .	30
WILKING, S., Kernresonanz in schwachen Magnetfeldern. Kernverstärker. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. August 1959) . . . . .	38
WILKING, S., Mehrquantenübergänge von Protonen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. August 1959) . . . . .	40

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

hem

FEB 22 1960

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

157. BAND, 4. HEFT

MIT 33 FIGUREN IM TEXT  
(ABGESCHLOSSEN AM 17. DEZEMBER 1959)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*  
*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag**

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

## 157. Band

## Inhalt

## 4. Heft Seite

FICK, E., Quantenstatistik eines Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. August 1959) . . . . .	407
KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. I. Die Mathematische Theorie des Hamilton-Operators. (Eingegangen am 28. Juli 1959) .	433
LOTHE, J., Die Bordoni-Relaxation, Kritik der Donthschen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 28. August 1959) . . . . .	457
SACHS, R. K., Propagation laws for null and type III gravitational waves. With 1 Figure in the Text. (Received September 28, 1959) . . . . .	462
BUYS, W. L., Some experimental results on the angular intensity distributions of back-scattering and transmission from an isotropic $P^{32}$ $\beta$ source on thick and thin plane scattering media. With 6 Figures in the Text. (Received October 2, 1959). . . . .	478
GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität der Defektelektronen in Silizium und Germanium. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 7. September 1959) . . . . .	490
MENOLD, R., Die Exoelektronen-Emission (Kramer-Effekt) von Zinkoxyd. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. September 1959) . . . . .	499
SCHWIRZKE, F., Ionisierungs- und Umladequerschnitte von Wasserstoff-Atomen und Ionen von 9 bis 60 keV in Wasserstoff. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . .	510
Berichtigung zu GUBERNATOR, K., und A. FLAMMERSFELD, Die Reichweite von Elektronen und Positronen kleiner Energie in Kupfer, Silber und Gold. Erschienen in Bd. 156, S. 179—188 (1959) . . . . .	522

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

MAR 2

1960

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

157. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 40 FIGUREN IM TEXT  
(ABGESCHLOSSEN AM 8. JANUAR 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

Z.  
Physik

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, 11. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830301,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

157. Band	Inhalt	5. (Schluß-)Heft Seite
HANSZEN, K.-J., Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kugeln. Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1959) . . . . .		523
KRETZSCHMAR, M., Statistische Gewichte für ein System vieler Teilchen mit beliebigen Spins. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .		554
KRETZSCHMAR, M., Zur Theorie der Wignerschen Supermultipletts. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .		558
SEIDL, R., Die Exoelektronenemission von Germanium. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . .		568
DIETRICH, W., und H. SEILER, Energieverteilung von Elektronen, die durch Ionen und Elektronen in Durchstrahlung an dünnen Folien ausgelöst werden. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. September 1959) . . . . .		576
MAYER-KUCKUK, TH., R. NIERHAUS und U. SCHMIDT-ROHR, Nachweis eines Fermi-Anteils beim $\beta$ -Zerfall des $\text{Ar}^{41}$ durch Polarisations-Korrelations-Messungen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. November 1959) . . . . .		586
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Die optischen Eigenschaften von Interferenzfiltern bei Messung mit endlich breiten Spektralbereichen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Oktober 1959) . . . . .		592
BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. I. Präparation der Entladungsrohre und Meßapparatur. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959) . . . . .		601
BRENIG, W., Berichtigung zu „Gebundene Paare in Fermi-Flüssigkeiten“ erschienen in Bd. 156, 525—533 (1959) . . . . .		612
Autorenverzeichnis . . . . .		613

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



